Институт металлургии и материаловедения
им. А.А Байкова РАН

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Научный Совет по наноматериалам
при Президиуме РАН

IV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ

НАНО 2011

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

01 – 04 марта 2011 года

IV ВСЕРОССИЙСКАЯ

КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ

НАНО -2011

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

01-04 марта 2011 г.

Москва

ИМЕТ РАН

УДК 620.22

IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01-04 марта 2011г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011, 574 с.

ISBN 978-5-98746-011-5

Материалы публикуются в авторской редакции.

Формат 60х90 1/8. Объем 71,75 п.л. Тираж 400 экз.

Отпечатано в Типографии «Альянс»

105064, г. Москва, Н.Сусальный пер., д. 5, к. 9

© Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова РАН, 2011

Организаторы конференции:

Российская академия наук

Министерство образования и науки РФ

Отделение химии и наук о материалах РАН

Научный Совет по наноматериалам при Президиуме РАН

Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова РАН

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Выражаем благодарность за финансовую и информационную поддержку:

Российский фонд фундаментальных исследований

Российская академия наук

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОСНАНО
Российская корпорация нанотехнологий

Организационный комитет

Солнцев К.А.	- председатель, ИМЕТ РАН, г. Москва
Ляхов Н.З.	- зам. председателя, ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск
Добаткин С.В.	- зам. председателя, ИМЕТ РАН, г. Москва
Алымов М.И.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Андриевский Р.А.	- ИПХФ РАН, г. Черноголовка
Астахов М.В.	- МИСиС, г. Москва
Баринов С.М.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Бурханов Г.С.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Валиев Р.З.	- УГАТУ, г. Уфа
Глезер А.М.	- ЦНИИЧМ, г. Москва
Григорович К.В.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Ермаков А.Е.	- ИФМ Уро РАН, г. Екатеринбург
Иванов В.В.	- РОСНАНО, г. Москва
Карпов М.И.	- ИФТТ РАН, г. Черноголовка
Ковальчук М.В.	- РНЦ "Курчатовский институт", г. Москва
Колобов Ю.Р.	- БГУ, г. Белгород
Левашов Е.А.	- МИСиС, г. Москва
Пархоменко Ю.Н.	- ГИРЕДМЕТ, г. Москва
Петрунин В.Ф.	- МИФИ, г. Москва
Псахье С.Г.	- ИФПМ, г. Томск
Ремпель А.А.	- ИХТТ УрО РАН, г.Екатеринбург
Устинов В.В.	- ИФМ Уро РАН, г.Екатеринбург
Цветков Ю.В.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Шмаков А.А.	- Министерство образования и науки РФ

Программный комитет

Третьяков Ю.Д.	- председатель, МГУ, г. Москва
Иевлев В.М.	- зам. председателя, ВГУ, г. Воронеж
Бузник В.М.	- зам. председателя, Совет Федерации ФС РФ
Анциферов В.Н.	- НЦ ПМ ПГТУ, г. Пермь
Бойнович Л.Б.	- ИФХЭ РАН, г.Москва
Гудилин Е.А.	- МГУ, г. Москва
Кожевников В.Л.	- ИХТТ УрО РАН, г.Екатеринбург
Костиков В.И.	- МИСиС, г. Москва
Кузнецов Н.Т.	- ИОНХ РАН, г. Москва
Леонтьев. Л.И.	- ИМЕТ УрО РАН, г.Екатеринбург
Лунин В. В.	- МГУ, г. Москва
Мелихов И.В.	- МГУ, г. Москва
Мясоедов Б.Ф.	- Президиум РАН
Панин В.Е.	- ИФПМ СО РАН, г.Томск

Пастухов Э.А.	- ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург
Счастливцев В.М.	- ИФМ УрО РАН, г.Екатеринбург
Цивадзе А.Ю.	- ИФХЭ РАН, г. Москва
Чарушин В.Н.	- ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург
Шабанов В.Ф.	- ИФ СО РАН, г. Красноярск
Шевченко В. Я.	- ИХС РАН, г. Санкт-Петербург

Консультативный комитет

Каблов Е.Н.	- председатель, ВИАМ, г. Москва
Алдошин С.М.	- зам. председателя, ИПХФ РАН, г. Москва
Дианов Е.М.	- зам. председателя, НЦВО РАН, г. Москва
Алешин Н.П.	- МВТУ, г. Москва
Болдырев В.В.	- ИХ ТТМ СО РАН, г. Новосибирск
Алфимов М.**В.**	**-** ЦФ РАН, г. Москва
Банных О.А.	- ИМЕТ РАН, г. Москва
Горынин И.В.	- ЦНИИ КМ «Прометей», г.Санкт-Петербург
Золотов Ю.А.	- МГУ, г. Москва
Калинников В.Т.	- Президиум Кольского научного центра
Осико В.В.	- НЦ ЛМТ ИОФ РАН, г. Москва
Пармон В.Н.	- ИК СО РАН, Новосибирск
Саркисов П.Д.	- РХТУ, г. Москва
Сергиенко В.И.	**-** Президиум ДВО РАН
Тартаковский В.А.	- ИОХНМ РАН, Москва
Новоторцев В.М.	- ИОНХ РАН, г. Москва
Шудегов В.Е.	- Государственная Дума ФС РФ

СЕКЦИЯ 1 - НАНОДИСПЕРСНЫЕ (0D) МАТЕРИАЛЫ

ФИЗИКОХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НАНОПОРОШКОВ

Ю.В.Цветков, А.В.Самохин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва
e-mail: tsvetkov@imet.ac.ru

Выдающийся русский, советский ученый академик Н.Н. Рыкалин заложил основы физикохимии и технологии процессов, основанных на воздействии на вещество высококонцентрированных источников энергии. В руководимой им лаборатории, были созданы, впервые в СССР, технологические плазмотроны, что позволило разработать процессы и аппараты плазменных процессов в металлургии и обработке металлов.

Ряд разработок нашел практическую реализацию, например, плазменный синтез пигментной двуокиси титана и плазменное восстановление вольфрама с получением ультрадисперсных порошков. В ходе дальнейших исследований была показана возможность, с помощью управляемого плазмохимического синтеза, получения широкой номенклатуры нанопорошков элементов и соединений. Было обращено внимание на необходимость экологической совместимости плазменных процессов с окружающей средой. Опробовано и рекомендовано применение получаемых порошков для производства компактных наноматериалов с повышенными эксплуатационными свойствами – композитов, в том числе твердых сплавов, покрытий, катализаторов и д.р. Значительный интерес может представлять модифицирование нанопорошками литейных и прочих сплавов, при котором, введение малых количеств нанопорошков, приводит к существенному повышению экслуатационных свойств сплавов.

Особое внимание уделялось конструктивному оформлению плазменных процессов. Создана и запатентована универсальная установка для плазмохимического синтеза нанопорошков, способная, наряду с исследовательскими задачами, обеспечивать наработку опытных, в некоторых случаях и производственных, партий порошков. Установка поставляется в ряд организаций. Предусмотрена возможность масштабирования путем увеличения мощности и производительности, необходимой для промышленного производства нанопорошков.

Таким образом, разработаны физико-химические основы и конструктивно-технологическое оформление, для обеспечения развития и реализации нового научно-технического направления - плазменной нанопорошковой металлургии.

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В НАНОСТРУКТУРНЫХ СРЕДАХ ЖИВОЙ И НЕЖИВОЙ ПРИРОДЫ

В.Е.Панин[1], Л.Е.Панин[2]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г Томск,*
e-mail:paninve@ispms.tsc.ru
[2] *Научно-исследовательский институт биохимии СО РАМН, г.Новосибирск,*
e-mail:ibch@soramn.ru

На основе совместных подходов физической мезомеханики и неравновесной термодинамики проведён анализ общности и специфики механизмов массопереноса в биологических мембранах и наноструктурных материалах. Термодинамическое подобие биологических мембран и наноструктурных материалов связано с близостью к нулю их термодинамического потенциала Гиббса и возникновением двухфазных наноструктурных состояний. Биологические мембраны являются жидкими кристаллами, которые могут осуществлять транспорт частиц только как полупроницаемые гидростатически замкнутые системы с каналированной внутренней структурой. Динамика такого массопереноса развивается как нелинейный волновой процесс в каналированной возбудимой среде с гидродинамическим взаимодействием. Показано сильное влияние стресса на процессы массопереноса в биологических мембранах.

Наноструктурные состояния в твёрдых телах связаны с неравновесной двухфазной структурой «нанокристаллы – квазиаморфные прослойки». Массоперенос при их пластической деформации развивается двумя механизмами: диссипативным и волновым. Волновой механизм развивается в многослойных структурах «наноструктурная плёнка – кристаллическая подложка» Он связан с возможностью каналирования сдвигов путем локальных структурных превращений в наноструктурной плёнке на мезомасштабном уровне и их самоорганизацией с локализованной деформацией на макромасштабном уровне, инициированной реактивным воздействием упруго нагруженной подложки. Диссипативные механизмы массопереноса связаны с локальными структурно-фазовыми переходами различного типа, включая холодную рекристаллизацию

Предложена калибровочная теория каналированных нелинейных волн локальных структурных превращений в многослойных структурах. Она позволяет учесть специфику нелинейных волн массопереноса в биологических мембранах и слоистых наноструктурных материалах. Рассмотрены механизмы разрушения наноструктурных материалов и биологических мембран в полях внешних воздействий. На основе развитых представлений разрабатываются когнитивные технологии создания smart nanostructural materials различного функционального назначения.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ

В.Ф. Разумов

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка
e-mail: razumov@icp.ac.ru

Среди широкого спектра наноматериалов особое место занимают наноструктурированные материалы для нанофотоники. Это связано с тем, что наноразмерные эффекты наиболее ярко проявляются при взаимодействии света с веществом. Это связано с тем, что наноразмерные эффекты наиболее ярко проявляются при взаимодействии света с веществом. Например, оптические материалы, в которых коэффициент преломления света изменяется периодически, образуя при этом регулярную пространственную решетку с характерным периодом порядка длины волны, так называемые фотонные кристаллы, обладают рядом уникальных оптических свойств. С помощью фотонных кристаллов можно создавать волноводы с малыми потерями, среды с отрицательным показателем преломления света, суперлинзы, фокусирующие свет в область много меньшую длины волны, лазерные среды с низким порогом генерации и многие другие метаматериалы и устройства оптоэлектроники.

В пространственно-ограниченных наноразмерных структурах наблюдаются квантово-размерные эффекты, определяющие необычные электронные свойства полупроводников и металлов. В 2D- и 1D-размерных структурах, так называемых квантовых ямах и квантовых проводах, формируется особый спектр уровней энергии электронов, который можно направленно изменять путем варьирования соответствующего характерного размера. Особый интерес представляют нульразмерные структуры – квантовые точки, называемые еще искусственными атомами, в которых формируется дискретный электронный спектр, который зависит от размера квантовой точки. Например, изменение размера наночастицы CdSe от 2 до 5 нм приводит к сдвигу максимума ее люминесценции в диапазоне 400-600 нм.

Таким образом, наноструктурирование вещества позволяет направленным образом изменять спектр его физико-химических свойств. Благодаря этому в литературе появился термин программируемая материя, который в узком смысле можно понимать как создание материалов с заданной совокупностью характеристик методом наноструктурирования.

В данном докладе представлен обзор современных достижений в области разработки функциональных наноматериалов для нанофотоники. Обсуждаются методы получения наноструктурированных материалов, включая методы коллоидного синтеза наночастиц различной природы и способы консолидации наноматериалов путем самосборки наночастиц. Рассмотрены примеры использования квантовых точек полупроводникомв и металлов для создания перспективных электролюминесцентных устройств, фотовольтаических батарей и оптических сенсоров.

НУЛЬМЕРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А. А. Рempель

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Нульмерные наноматериалы на основе халькогенидов в последнее время становятся важными для различных практических приложений. В связи с этим, возрастает потребность в понимании химических процессов, которые наблюдаются при синтезе и стабилизации наночастиц, и физических явлений, которые отражаются на их функциональных свойствах. В докладе представлен краткий обзор по синтезу, свойствам и применению таких нульмерных халькогенидов, как CdSe, ZnS@CdSe, CdS и PbS.

Особый интерес к нульмерным наноматериалам связан с тем, что на их основе создаются, так называемые, квантовые точки. Квантовая точка – это наночастица полупроводникого материала, обладающая новыми квантовыми свойствами благодаря тому, что ее размер меньше радиуса экситона. Типичные размеры квантовых точек варьируются в пределах от 1 до 20 нм в зависимости от материала. Квантовые точки, в отличие от молекулярных красителей, поглощают электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн, а излучают в узком, что делает их удобным источником света. Из-за эффекта синего смещения, отчетливо проявляющегося в наночастицах, в которых исчезают все три пространственные степени свободы, цвет флуоресценции квантовых точек во многом определяется их размером. Благодаря яркости свечения квантовые точки пригодны для использования в лазерах, солнечных элементах, монохромных и белых светодиодах. Одними из наиболее перспективных областей применения халькогенидных квантовых точек являются биология и медицина. Так, квантовые точки, как метки или маркеры, присоединенные к биомолекулам и антителам, могут помочь проследить их движение внутри организма.

Понимая одну из основных проблем практического применения квантовых точек для биологии и медицины, а именно, отсутствие технологичных методов синтеза водорастворимых квантовых точек, в ИХТТ УрО РАН развивается метод химической конденсации.

Метод химической конденсации квантовых точек в водных растворах основан на зарождении кластеров твердого вещества в пересыщенных водных растворах и их росте до образования наночастиц с радиусом, не превышающим радиус экситона в данном полупроводнике. Разработанным методом были синтезированы наночастицы сульфидов свинца и кадмия в виде коллоидных растворов, порошков, тонких пленок и в диэлектрической матрице. Метод использует взаимодействие растворимых комплексных соединений свинца или кадмия с серусодержащими органическими и неограническими соединениями, такими как диамид тиоугольной кислоты, тиосульфат натрия, сероводород, растворимые сульфиды щелочных металлов. Поскольку все растворимые соли свинца и кадмия легко гидролизуются в водных растворах, то для оптимизации метода проводится термодинамический анализ равновесного существования не только сульфидов, но и гидроксидов, цианамидов и других промежуточных продуктов реакции осаждения. Такой анализ позволяет грамотно выбирать начальные условия получения нульмерных халькогенидных наноматериалов.

"ГИГАНТСКИЕ ФУЛЛЕРЕНЫ" КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

А.Е. Ермаков, М.А.Уймин, А.А.Мысик, И.В. Бызов

Институт физики металлов УрО РАН, г.Екатеринбург
e-mail: yermakov@imp.uran.ru

Капсулированные в углерод наночастицы металлов или “гигантские фуллерены” (ГФ) со структурой “ядро-оболочка” привлекают внимание исследователей, прежде всего, тем, что углеродная матрица с одной стороны может обеспечить сохранение физико-химических свойств метастабильных нанокристаллических материалов в течение длительного времени, а с другой позволяет провести химическую модификацию поверхности с целью придания необходимых функциональных свойств для различных приложений.

Так, например, нетоксичные и биосовместимые нанокомпозиты со структурой “магнитное ядро-углеродная оболочка” могут быть многомодовой платформой, на которой одновременно находятся таргетинговые биомолекулы (синтетические пептиды-аналоги фрагментов активных центров белков), полимерные лиганды, обеспечивающие стабильность систем в биосредах и радиофармацевтические препараты, выполняющие диагностическую и терапевтическую функцию.

Нами разработаны новые методы синтеза наночастиц металлов $Me@C_m$, где Me-Ni, Fe, Al, Bi, Ag, Mg, Pd, покрытых (@) углеродным слоем C_m со средним размером в пределах 3-20 нм. Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рамановской, мессбауэровской, рентгеновской адсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии изучены структурные особенности металл-углеродных нанокомпозитов.

Совместно с НИТПУ (г.Томск) разработан и предложен новый тип стабильных диазониевых солей – арилдиазоний тозилаты ArN_2^{+-} OTs (АДТ) для создания различных функциональных групп (аминогруппы, гидроксигруппы и др.) на поверхности углеродной оболочки. Продемонстрированы методы ковалентной пришивки радионуклидов, полиэтиленгликолей, пептидов и других биомолекул для увеличения времени пребывания частиц в кровотоке и адресной доставки мультимодальных систем.

Получены радиоконтрастные препараты на основе наночастиц Fe@C, меченных изотопами ^{123}I и ^{99}Tc, которые могут успешно применятся для медицинской диагностики, а при изотопическом замещении и для терапии. Приведены примеры практического использования функционализированных наночастиц на основе Fe@C как контрастных агентов при МРТ визуализации при их селективном распределении в органах, а также обсуждаются различные технические приложения нанокомпозитов, например, в качестве селективных катализаторов, сорбентов и других агентов.

Выражаем благодарность фонду РФФИ (грант №10-02-00323) и программе Президиума УрО РАН за финансовую поддержку.

ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ

М.В. Астахов, А.О. Родин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г.Москва
e-mail: astahov@misis.ru

Проведенный термодинамический анализ показал, что при гомогенном образовании зародыша в термодинамически равновесных условиях возможно образование зародыша фазы, неравновесной для данного вещества в массивном состоянии. Этот процесс может иметь место при условиях, что поверхностная энергия этой фазы будет меньше, а мольные энергии Гиббса этих фаз не сильно различаются по своей величине.

Для экспериментальной проверки данного предположения был разработан термодинамически равновесный способ получения нанокристаллов, позволяющий обратимо изменять размеры кристаллов в широких пределах. Данный метод основан на кристаллизации частиц из пересыщенного раствора соли, находящегося в ограниченном малом объеме. С этой целью была использована хорошо известная методика микрокапсулирования жидкостей, которая дает возможность обратимо менять размер частиц в ходе исследований, изменяя температуру.

Полученные с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) экспериментальные данные однозначно указывают, что исходно образовавшиеся кристаллы являются сегнетоэлектрической фазой, которая при данной температуре для массивных образцов является термодинамически неустойчивой. При дальнейшем уменьшении температуры происходит рост кристаллов, о чем свидетельствует уменьшение квадрупольного расщепления, и они переходят в параэлектрическую фазу, характерную для макрокристаллов при данной температуре. Обнаруженный эффект является обратимым. Аналогичный эффект был обнаружен и при медленном испарении растворителя из объема микрокапсул и из микропористых носителей (силикогели, активированные угли и т.п.). В последнем случае с помощью измерений диэлектрической проницаемости было установлено, что для нанокристаллов этих солей, а также сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O_6 \times 4H_2O$), температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик увеличивается на несколько десятков градусов.

Вклад поверхностной энергии в общую энергию наночастиц должен существенным образом влиять и на процессы образования фаз в ходе химических реакций. Для экспериментального доказательства данного утверждения была исследована реакция восстановления наночастиц оксида железа (Fe_2O_3) размером не более 7 нм водородом, которые были получены путем термического разложения оксалата железа при температуре 300^0C. Методом ЯГРС было установлено, что при температуре 400^0C наряду с металлическим железом и магнетитом (Fe_3O_4) появляется оксид железа (FeO), количество которого растет с увеличением температуры. При более низкой температуре FeO не образуется.

Как следует из диаграммы состояния железо-кислород, эти три фазы (Fe_3O_4-FeO-Fe) для массивных образцов могут находиться в равновесии только при температуре 560^0C, при более низкой температуре FeO не образуется как промежуточная фаза в процессе восстановления. Полученные результаты являются прямым доказательством влияния размера наночастицы на их физико-химические свойства

ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Е.С. Зотова, Н.Г. Березкина, Б.В. Кусков, П.А. Пшеченков, В.Б. Сторожев, Н. И. Стоенко.

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка
e-mail: jan@chph.ras.ru.

Представлен левитационно-струйный конденсационный метод получения и химической модификации поверхности субмикронных и наноразмерных порошков металлов, сплавов и некоторых соединений металлов, в т.ч. интерметаллических соединений. Описывается современная автоматизированная установка, реализующая этот метод. Рассматриваются факторы, определяющие средний размер и распределение частиц по размерам. Рассматриваются основные явления, влияющие на «качество» получаемого порошка: коалесценция частиц в потоке, агломерация и диффузионное спекание насцентных частиц при контакте.

Представлен метод химической модификации поверхности, заключающийся в нанесении на поверхность насцентных частиц газофазным методом барьерных покрытий до их касания друг с другом в потоке несущего инертного газа. Рассматриваются особенности нанесения неорганических (оксидных, (окси)нитридных), органических (насыщенные и ненасыщенные карбоновые кислоты и спирты), кремний- и фторорганических покрытий. Описана методика формирования толстых (толщина сравнима с радиусом частицы) азот- и кислородсодержащих диэлектрических покрытий, использующая вторичный разогрев за счёт теплоты химической реакции.

Приводятся данные по анализу частиц различных металлов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (форма, размеры частиц и особенности строения их поверхности), данные по измеренной площади удельной поверхности, данные рентгено-фазового анализа, а также данные анализа барьерного слоя методом температурно программируемой десорбции с масс-спектральным анализом продуктов.

Кратко описаны основные направления использования получаемых наноразмерных порошков металлов (алюминия) в качестве наполнителя (совместно с ИХФ РАН) в композитах с матрицей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (теплопроводящие диэлектрики); нитраминов (энергетические конденсированные системы), а также для медико-биологических применений.

На основе полученных данных сделан вывод, что используемый левитационно-струйный метод, несмотря на его относительно низкую производительность, в силу своей гибкости и лёгкости перенастройки режимов получения наночастиц, является удобным средством для отработки получения наноразмерных частиц различных металлов с поверхностью, свойства которой подобраны (модифицированы) в соответствии с областью дальнейшего использования частиц. Например, могут быть привиты необходимые противоагломерационные, диэлектрические, каталитические, гидрофобные свойства поверхности и проч. Впоследствии полученные результаты могут быть перенесены на установки, обладающие более высокой производительностью.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

П.А.Витязь, А.Ф.Ильющенко, Л.В.Судник, В.Е.Гайшун, А.Н.Семченко, В.С.Нисс, Ю.А.Мазалов

НАН Беларуси
Белорусский национальный технический университет г. Минск
Гомельский университет им. Ф.Скорины, г.Гомель
Государственный Технический Университет им. П.О. Сухого, г. Гомель
ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии, г. Москвае-mail: lsudnik@tut.by

В работе представлены результаты исследований, направленных на разработку технологий получения низкоразмерных оксиднокерамических порошков. Основные методы получения частиц, используемых авторами работы: золь-гель синтез, метод паротермального синтеза и их совмещение.

Разработанные технологии позволяют получать порошки с нанокристаллической структурой с требуемыми свойствами (дисперсностью, морфологией, фазовой и химической чистотой) и использовать для получения композиционных материалов сегнетоэлектрической керамики состава SBT, магниторезистивных материалов, представляющих композит SiO2-FexCoyOz; смесь сложных оксидов, включающих агломераты γ-Fe2O3; агломераты нанокристаллических гидроксидов алюминия; порошки на основе ZnO, MgO.

Известно, что в случае многокомпонентных систем энергетически более выгодной является ситуация, при которой имеет место неоднородное распределение компонентов и фаз. При этом в приповерхностном слое стабилизируются фазы, характеризующие более высокотемпературное состояние по сравнению с внутренним объемом. В случае близости структур оболочки и ядра связь между ними может быть когерентной (псевдоаморфной) и влияние друг на друга существенно, а в случае разности структур между ними образуется межфазная граница и взаимное влияние незначительно.

Эти особенности строения подтверждаются экспериментально рентгено-, и электронографическими данными о различных структурных несовершенствах малых частиц и состоящих из них систем. Показано, что в ультрадисперсных частицах по сравнению с обычными кристаллами обнаружены изменения межплоскостных расстояний, увеличение среднеквадратичных смещений атомов, вакансии, микроискажения, неоднородная деформация, фазовое расслоение, аморфизация и другие. Причинами особенностей строения полученных частиц могут быть неравновесное состояние, влияние геометрического фактора, нескомпенсированность связей у значительной доли атомов в приповерхностных слоях. Последнее ответственно за высокую химическую активность, так что заметное влияние примесей на искажение их структуры – тоже косвенный результат наличия развитой поверхности.

Ультрадисперсные частицы отличаются от других типов конденсированного состояния вещества: жидкого, аморфного, стеклообразного и т.д., поскольку для указанных типов вещества характерен только ближний порядок в расположении атомов. При этом реализуется особый тип дальнего порядка, при котором межатомное расстояние закономерно изменяется при переходе от центра к ее поверхности. С другой стороны, возможность реализации в различной степени упорядоченности в широком спектре от близкой к строгому дальнему порядку до минимальной в одно-двух ближних координационных сферах показывает отсутствие четкой границы и условность деления твердых тел на кристаллические и аморфные.

СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Ю.В. Благовещенский, Н.В. Исаева, Ю.И. Мельник,

Н.В. Благовещенская

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, e-mail: yuriblag@imet.ac.ru

Исследованию процессов получения твердых сплавов из наноструктурных порошков карбида вольфрама с размером частиц менее 0,1 мкм посвящено большое количество работ. Одной из перспективных технологий получения нанодисперсных порошков является технология получения исходных порошков вольфрама и карбида вольфрама в плазме.

В данной работе порошки были получены в двухстадийном процессе, где на первой стадии проводится плазмохимическое восстановление трехоксида вольфрама в присутствии углеводорода, в результате чего получается многофазная смесь порошков системы W-C со средним размером частиц 10-20 нм, после чего на второй стадии проводится синтез монокарбида вольфрама. Химический и фазовый состав получаемых порошков аналогичен микронным, а размер частиц может регулироваться в пределах 30-100 нм, но технологически оптимальным является размер 40-60 нм. Композицию карбид вольфрама-кобальт выбранного состава (содержание кобальта может регулироваться от 3 до 25% масс.) получали осаждением соли кобальта на перемешиваемые в растворе частицы карбида с последующим восстановлением. Для уменьшения роста зерна при спекании в процессе осаждения кобальта в состав вводились нанопорошки карбидов-ингибиторов – ванадия, хрома, тантала, также полученных в плазмохимических процессах. Их характерный размер составлял 10-80 нм.

Исследовалось спекание нанопорошков композиций WC-Co с содержанием кобальта 8% и ингибиторами VC, Cr_3C_2, TaC 0,7-1% масс каждого. Удельная поверхность порошков по БЭТ составляла 6-10 $м^2/г$. В процессе исследования отрабатывались основные переделы: подготовка смесей, прессование, спекание, в результате которых на полученных образцах проводились структурные и физико-механические исследования. Для повышения насыпной плотности твердосплавной композиции, увеличения адгезии кобальта и повышении green density (плотности образцов перед спеканием) было изучено влияние длительности обработки исходного нанокомпозита в шаровой мельнице на свойства материала. Исследование спекания нанопорошков карбида вольфрама и твердосплавных композиций было проведено с использованием нескольких методов компактирования: водородного и вакуумного спекания, вакуум-компрессионного спекания, горячего прессования и sps-методом.

Изучение условий спекания нанопорошков в водороде и вакууме позволило определить интервал температур, при которых достигается высокая плотность без неравномерного роста зерна - он близок к температуре образования эвтектики. При этом достигается очень высокая твердость (HRA=93,5 , HV_{30}= 2500) и коэрцитивная сила 45,6 (570 эрстед) на составах ВК8.

Исследование горячего прессования показало вероятность некоторого понижения температуры плавления и возможность получения материала с высокой плотностью и значительно более высокими физико-механическими свойствами.

ТЕПЛО-МАССОПЕРНОС В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ

А.В. Самохин, А.Г. Асташов, С.Н. Поляков, Н.В. Алексеев

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

Синтез нанопорошков в потоке термической плазмы электрических разрядов наиболее эффективно реализуется в реакторах с ограниченным струйным течением. Управление процессами формирования наночастиц в реакторе обеспечивается за счет изменения различных параметров синтеза - состава, энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов, размеров реактора.

Разработана расчетная 3D модель плазменного реактора на основе программного комплекса ANSYS/CFX. Из расчетов следует, что истечение плазменного потока при внезапном расширении канала в ограничивающий объем с охлаждаемой поверхностью происходит быстрое охлаждение высокотемпературного потока, при котором происходит формирование наноразмерных частиц в результате конденсации из газовой фазы. Течение в реакторе имеет сложный характер, характеризующийся наличием стационарных вихрей, находящихся в различных температурных зонах. Присутствие вихрей обусловлено наличием внезапного расширения потока при истечении плазменной струи в реактор, а также локализованным выходом газов из реактора.

С использованием секционированного реактора экспериментально исследовано распределение плотности теплового потока и плотности потока массы частиц на стенку реактора при истечении плазменных потоков азота и водородно-азотной смеси для различных значений энтальпии и скорости истечения плазменной струи.

Экспериментально исследовано формирование слоя наночастиц меди при переконденсации порошка меди в азотной плазме и слоя наночастиц вольфрама при восстановлении порошка оксида вольфрама WO_3 в водородно-азотной плазме в реакторе мощностью 20 кВт.

Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора как и в случае потока, не содержащего наночастицы, имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора. С ростом толщины слоя осажденных наночастиц увеличивается его термическое сопротивление, что приводит к снижению теплового потока на стенку реактора.

В зависимости от параметров плазменного процесса средний размер полученных в экспериментах наночастиц меди изменялся в диапазоне от 35 до 200 нм, при этом локальная плотность потока массы осаждающихся частиц меди на поверхность реактора составляла 0.6 – 8 г/м^2 мин.

Средний размер полученных частиц вольфрама изменялся в диапазоне от 20 до 60 нм при локальной плотности потока массы осаждающихся частиц вольфрама на поверхность реактора 0.7 – 9 г/м^2 мин.

Распределение плотности потока массы осаждаемых частиц по длине реактора так же как распределение плотности потока энергии имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ 10-03-00462).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

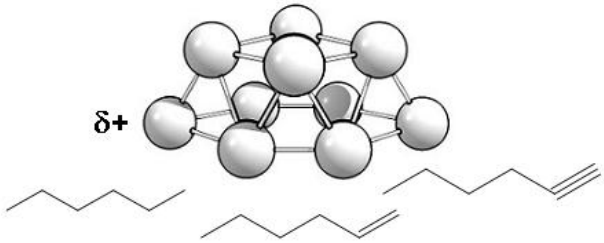
Д.А. Пичугина, Е.В. Голубина, С.Н. Ланин, С.Н. Николаев, М.С. Аскерка, А.В. Белецкая, Д.Ф. Мухамедзянова, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

e-mail: daria@phys.chem.msu.ru

Изучение активации и адсорбции углеводородов на нанокластерах золота представляет фундаментальную и практическую задачу. Это связано, прежде всего, с эффективным применением наночастиц золота в каталитических процессах с участием углеводородов. Несмотря на актуальность, данная проблема освещена в литературе недостаточно. Интересную задачу представляет разработка и совершенствование теоретических моделей для детального описания и моделирования адсорбции и каталитических реакций углеводородов на поверхности кластеров [1].

В докладе показано, что каталитические и адсорбционные свойства наночастиц золота определяются их строением, размером и зарядом [2]. Проведено систематическое исследование адсорбции и активации углеводородов различного строения (C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}, PhC_2H, PhC_2H_3, PhC_2H_5, (n=2,6)), кислорода, водорода на кластерах золота.. В качестве моделей частиц были рассмотрены плоские и объемные кластеры Au_{10} и Au_{10}^{+}. Выяснено, что активными адсорбционными центрами являются наиболее координационно-ненасыщенные атомы золота, расположенные на вершинах и ребрах кластера, а так же катионные центры:



Сопоставление полученных теоретических результатов с данными газохроматографических исследований Au(0.7%)/Al_2O_3 показало, что рассмотренные модельные кластеры адекватно отображают адсорбционные центры реального композита.

Наночастицы золота, нанесенные на различные матрицы, являются активными катализаторами окисления CO при низких температурах, а так же изомеризации углеводородов [3]. Полученный в настоящей работе рост скорости изомеризации при переходе от Au^0 к Au^{+1} на качественном уровне довольно хорошо согласуется с экспериментально установленной зависимостью каталитической активности нанокластеров золота от степени его окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов НШ-6512.2010.3, МК-158.2010.3, РФФИ 10.03.00999.

1. Pichugina D.A., Beletskaya A.V., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. Rev. Adv. Mater. Sci., 2009, V. 20, № 1, p. 48-54.

2. Пичугина Д.А., Ланин С.Н., Ковалева Н.В., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е., Изв. АН, Сер. хим., 2010, № 11.

3. Golubina E.V., Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytekenov S.A., Studies in Surface Science and Catalysis, 2010, v. 175, p. 297-300.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

К.В. Григорович, П.В. Красовский

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

grigorov@ imet.ac.ru

В докладе рассмотрено применение методов термической экстракции в несущем газе для избирательного определения легких элементов (C,O,N,H) в наноразмерных порошках металлов, сплавов и соединений, приведен обзор методов анализа тонких пленок и покрытий, обсуждены проблемы разработки стандартных образцов.

Обсуждаются разработанные методики анализа наноразмерных порошков тугоплавких металлов, карбидов W-C, нитридов на содержание кислорода в разных химических формах. Показано, что методики позволяют определить, как общее содержание кислорода в нанопорошках Ta, Mo и Re, кислород хемосорбированной на поверхности частиц в форме воды, так и содержание кислорода в форме оксидов. В работе получено, что кислород в исследуемом порошке тантала находился преимущественно в форме оксида Ta_2O_5, в порошке Mo – MoO_2, в порошке Re – ReO_2. Показано, что содержание кислорода в форме сорбированной на поверхности воды в наноразмерных порошках может достигать 50 % от общего содержания кислорода. Правильность идентификации форм присутствия кислорода в исследуемых материалах подтверждена термодинамическими расчетами и методом рентгенофазового анализа. Показано влияние свободного углерода, покрывающего защитной пленкой поверхность частиц карбида вольфрама полученного методами плазмохимии на процессы окисления. Установлена зависимость отражающая увеличение количества кислорода с ростом удельной поверхности порошка. Обсуждаются вопросы окисления порошков при хранении. Показана эффективность применения разработанных методов для контроля качества наноразмерных порошков полученных методами плазмохимии.

В работе приведен анализ методов анализа тонких пленок и покрытий, рассмотрены и обсуждены основные факторы, искажающие результаты количественного послойного анализа, обсуждены проблемы разработки стандартных образцов. Экспериментально изучены основные причины искажения аналитического сигнала при проведении количественного послойного анализа на спектрометрах тлеющего разряда – влияние эффекта формы кратера травления, аналитических шумов и особенностей поверхности анализируемых образцов. Проведена оценка метрологических характеристик и погрешностей при измерении толщин покрытий на спектрометрах тлеющего разряда SA-2000 и GDS 850A фирмы LECO, разработаны и аттестованы стандартные образцы толщины покрытия, а также разработан комплекс методов количественного послойного анализа состава и структуры градиентных материалов.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.Л. Васильев[1,2], В.В. Роддатис[1].

[1]*Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва*
[2]*Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН, г Москва*

Пространственное разрешение для просвечивающих электронных микроскопов с ускоряющим напряжением 300кВ, использующих корректоры сферической аберрации (КСА), разработанные в 70-90–х годах прошлого века Х.Розе [1], достигло 0,05нм. Исследование углеродных материалов: нанотрубок, графеновых структур, фуллеренов и биологических объектов требует пониженного до 60-80кВ ускоряющего напряжения. Применение КСА объективной линзы при таком ускоряющем напряжении дает возможность получать изображения кристаллической решетки углеродных структур с высоким контрастом без ее разрушения. Корректор зонда, применяемого в растровой просвечивающей электронной микроскопии (РПЭМ), позволяет сформировать электронный зонд диаметром менее 0.1нм. Такой корректор, устанавливаемый до объективной линзы особенно эффективен для получения изображения с помощью высокоуглового кольцевого темнопольного детектора. Этот детектор регистрирует неупруго рассеянные электроны, интенсивность которых пропорциональна Z^2 [2]. В отличии от ПЭМ высокого разрешения, работающего в обычном режиме, или в режиме светлого поля, использование методик РПЭМ существенно облегчает расшифровку неизвестных структур. Положения атомов в последнем случае совпадает со светлыми пятнами на изображении. Нет необходимости в моделировании изображения для расшифровки структуры и определения положения атомов. В работе представлены исследования углеродных наноструктур, наночастиц на основе CdTe, гетероструктур $In_xAl_{1-x}As$ на подложках InP и гетероструктур Si/Ge, полученных в РПЭМ Титан 80-300 с ускоряющим напряжением 300кВ. Сочетание ПЭМ с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом и анализом потерь энергии электронов позволяет определять химический состав с атомным разрешением, а также анализировать атомные связи индивидуальных атомов. Существенный прогресс достигнут и в области приготовления образцов для ПЭМ. Разработанные в последнее время методы растровой ионной микроскопии в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяют приготовить образец, пригодный для исследований с разрешением на атомном уровне в заданном месте образца.

[1] Rose H.H. “Correction of Aberrations–Past, Present and Future”// J. Electron Microscopy. Tokyo, 2009, 0. pp.dfp012v1-dfp012.

[2] Z.L. Wang and J.M. Cowley. “Simulating High-Angle Annular Dark Field (ADF) STEM Images Including Inelastic Thermal Diffuse Scattering”// Ultramicroscopy, 1989. 31. p. 437-454.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

М.В. Чайкина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск
e-mail: Chaikinam@solid.nsc.ru

В последние десятилетия гидроксилапатит (ГАП) - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и его модификации всесторонне исследуются как перспективные материалы для использования в травматологии и ортопедии, для костного и зубного протезирования. В клинической практике ГАП широко используется в качестве материала для покрытия металлических и биоинертных керамических имплантатов для ускорения их вживления. Традиционными методами синтеза ГАП являются - получение из растворов и керамический – путем отжига реакционной смеси при температуре 900 – 1000°C. Эти методы трудоемки и длительны.

В докладе будут представлены данные механохимического метода синтеза разновидностей апатита заданного состава в нанокристаллическом состоянии. Механохимический синтез ГАП проводился в мощной планетарной мельнице - АПФ, где за 12 минут, непосредственно в мельнице синтезирован ГАП и его модификации в нанокристаллическом состоянии (рис.1, а, б).

Механохимический синтез проводился из кристаллических солей, оксидов и гидроксидов согласно реакций:

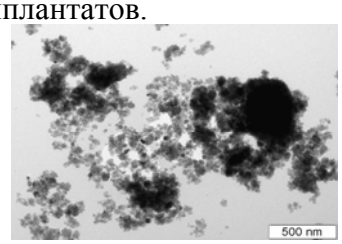
1) $3\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ (монокл.) + $7CaO \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (гексагональная)

2) $5\ CaHPO_4$ (трикл.) + $5CaO + SiO_2.0.59H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)OH$

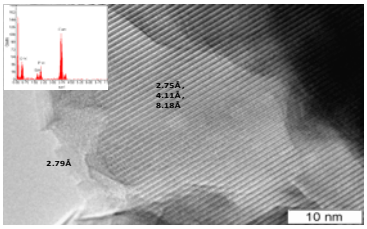
3) $2.5Ca_3(PO_4)_2$ (гекс.) + $2.5CaO + SiO_2.0.59H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)OH$.

В зависимости от соотношения структуры исходного фосфата и апатита синтез осуществлялся через аморфное состояние реакционной смеси либо на поверхности фосфата по топотаксическому механизму.

В рамках выполнения проекта «Создание производства изделий медицинского назначения для травматологии и ортопедии из наноструктурной биокерамики» на базе ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» синтезированный ГАП был передан для нанесения покрытий на керамические имплантаты с целью дальнейшего исследования их биологической активности *in vivo* при вживлении имплантатов.



(а)



(б)

Рис.1. Фото электронной микроскопии механохимически синтезированного ГАП, состава: а) - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, б) - $Ca_{10}(PO_4)_5(SiO_4)OH$ после 12 минут активации.

НАНОДИСПЕРСНЫЙ СУЛЬФИД КАДМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ

С. В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель

[1]*Институт химии твердого тела УрО РАН, г.Екатеринбург*
e-mail: svetlana_rempel@ihim.uran.ru

В работе показана возможность использования наночастиц сульфида кадмия (CdS) для визуализации клеточных культур и исследования структуры клеток. Методом химической конденсации в водном растворе получены стабилизированные органической оболочкой на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты флуоресцентные наночастицы сульфида кадмия. Подобраны концентрации водных растворов наночастиц и время инкубации раствора наночастиц с клеточными культурами. Обнаружено, что степень проникновения наночастиц CdS в клетки зависит от типа клеток, их функционального состояния и времени инкубации.

Среди большого числа методов получения наноматериалов [1] ,был выбран метод химической конденсации [2], т.к. он позволяет получить коллоидный раствор наночастиц флуоресцентных CdS за одну стадию, без использования токсичных органических растворителей. Аттестация наночастиц по размерам проводилась методами рентгеноструктурного анализа, динамического рассеяния света и полуконтактной атомносиловой микроскопии. Основная часть наночастиц имела средние размеры 3 нм, при этом отмечено незначительное количество частиц с размером 30-40 нм. Из наночастиц CdS и клеточных культур изготавливались конъюгаты. Регистрация флуоресценции приготовленных образцов проводилась методом оптической флуоресцентной микроскопии.

На примере клеток почки обезьяны и фибробластов лёгкого эмбриона человека показано, что наночастицы CdS способны как подсвечивать отдельные клетки, скапливаясь на мембране, так и проникать внутрь клетки. При проникновении в клетку появляется возможность наблюдать её структуру, в частности, цитоплазму, ядро и ядерную мембрану. При исследовании конъюгатов наночастиц CdS с макрофагами крыс и с клетками крови установлено, что характер люминесценции наночастиц, скопившихся на мембране клетки и внутри клетки, различен. Максимумы спектров флуоресценции таких конъюгатов находятся в разных областях длин волн видимого оптического диапазона.

Таким образом, наночастицы CdS в водных растворах являются перспективными нанодисперсными материалами. Они могут использоваться как флуоресцентные метки при разработке методов экспресс диагностики вирусных инфекций, визуализации клеточных культур и исследования процессов, происходящих в биологических клетках.

Авторы благодарны Александровой Н.Н. (ФГУН «Екатеринбургский НИИ вирусных инфекций» Роспотребнадзора) за предоставление биологического материала и сотрудничество. Работа поддержана УрО РАН в рамках проекта 09-П-23-2001 по Программе Президиума РАН №27 и РФФИ в рамках проекта № 11-03-00257.

1 Ремпель А.А. Успехи химии 2007 Т. 76. № 5. С. 474-500.

2 Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Ремпель А.А. Ж. общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 250-255.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ Т–ZrO_2 ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ РЕСТАВРАЦИОННОЙ СТОМАТОЛОГИИ

Л.И. Подзорова, А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, С.В. Куцев, Л.И Шворнева

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, podzorova@pochta.ru

Керамика на основе диоксида циркония обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: высокой износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью к излучениям, ионной проводимостью, биологической совместимостью, кроме этого присутствие в фазовом составе тетрагонального твердого раствора ZrO_2 (Т – ZrO_2) обеспечивает получение материалов с высокими параметрами прочности и устойчивости к хрупкому разрушению.

Современная технология CAD/CAM (computer aided design/computer aided manufacturing) позволяет изготавливать конструкции каркасов цельнокерамических зубных протезов на основе керамики Т – ZrO_2.

Настоящая работа является продолжением исследований синтеза нанопорошков Т–ZrO_2 золь-гель методом, обеспечивающим высокую степень чистоты и гомогенность стабилизирующих и легирующих добавок [1]. Керамика на их основе, как правило, при сравнительно низких температурах спекания имеет плотность близкую теоретической. Снижение размеров фрагментов микроструктуры материала благоприятствует повышению его прочностных характеристик. Известно, что легирование системы ZrO_2 – Y_2O_3 некоторыми оксидами сдерживает рост кристаллитов при спекании. В связи с этим целью работы стало установление влияния Al_2O_3 и Yb_2O_3 на кристаллизацию фазы Т–ZrO_2 и размеры зерен микроструктуры соответствующей керамики.

Проведен синтез порошков в тройных системах ZrO_2 –3,0 м % Y_2O_3 – 0,6 м % Yb_2O_3 и ZrO_2 –3,0 м % Y_2O_3 – 2,0 м % Al_2O_3 по методике, представленной в [1].

Синтезированные материалы отвечают заданному химическому составу, имеют высокую дисперсность и одну кристаллическую фазу в виде твердого раствора на основе Т–ZrO_2 , параметры которого представлены в таблице 1.

Таблица 1 Параметры кристаллической решетки Т – ZrO_2 , ОКР и удельной поверхности порошков (S) , полученных при 950°С.

Обозначение	a, Å	c, Å	V, Å^3	ОКР,нм	S, м^2/г
I	3,6155	5.1777	67,68	41	25
II	3,6167	5,1749	67,69	41	24
III	3,6234	5,2040	68,32	42	23
Погрешность, Å	0,001	0,002	0,2		

На основе синтезированных порошков системы ZrO2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 получены керамические материалы с размерами зерен микроструктуры менее 200нм и прочностью при изгибе более 900 МПа. Трещиностойкость $к_{1c}$ керамики превышает 12 МПа·м^{½}. Полученные прочностные характеристики керамики позволяют рекомендовать её для изготовления каркасов зубных протезов.

[1] Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н., Шворнева Л.И., Овчинникова О. А., Анисимова С.В., Лебеденко И.Ю, Лебеденко А.И., Хван В.И. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии // Перспективные материалы .- 2010,. №3, с44-48

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ: СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

В.С.Кортов, В.А.Пустоваров, С.В.Звонарев, Ю.Г.Устьянцев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г.Екатеринбург
e-mail: v.kortov@mail.ustu.ru

Интерес к свойствам наноразмерных материалов стимулировал интенсивное изучение особенностей свечения нанолюминофоров, которые обладают рядом фундаментальных особенностей. Среди них – сильно развитая поверхность с высокой концентрацией поверхностных атомов и дефектов на многочисленных границах наночастиц, изменение энергетической глубины поверхностных ловушек, появление новых оптических переходов, дополнительное рассеяние носителей заряда на границах наночастиц, влияние эффектов квантового ограничения на положение энергетических уровней и увеличение ширины запрещенной зоны. Указанные особенности влияют на люминесцентные свойства, вызывая появление новых полос люминесценции, уширение и смещение известных полос, зависимость выхода люминесценции от размеров наночастиц, существенное уменьшение послесвечения. В докладе приводятся полученные авторами результаты и литературные данные с экспериментальными подтверждениями указанных выше особенностей люминесценции в нанофосфорах по сравнению с микрокристаллическими образцами и монокристаллами для широкого круга материалов: ЩГК, оксидов, сульфатов, сульфидов, боратов и оксидных соединений сложного состава.

Отмечено повышение вероятности рекомбинаций носителей заряда внутри наночастиц и уменьшение количества безизлучательных переходов, что в ряде случаев приводит к росту интенсивности люминесценции. В результате нанолюминофоры являются перспективными материалами для создания светотехнических устройства на основе синих и ультрафиолетовых светодиодов. В этом случае нанолюминофоры играют роль конверторов излучения светодиодов в видимый свет нужного спектрального состава.

Особенности люминесценции наноструктурных материалов определяют также ряд новых свойств, важных при детектировании излучений. Среди них увеличение выхода люминесценции при высокодозном облучении и повышение радиационной стойкости, обусловленное интенсивным стоком образующихся в наночастицах радиационных дефектов на их многочисленные границы. В результате замедляется процесс накопления радиационных дефектов и, следовательно, деградация свойств люминесцентных детекторов при высокодозном облучении. При этом расширяется на два-три порядка в сторону высоких доз рабочий диапазон детекторов. Приводятся результаты исследований люминесцентных и дозиметрических свойств нанолюминофоров различного состава при регистрации гамма-излучения, электронных и ионных пучков высокой плотности. Проведено сравнение указанных свойств коммерческих и наноразмерных термолюминесцентных детекторов излучений. Отмечена перспективность использования нанолюминофоров в качестве высокодозных дозиметров.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru

Полупроводниковые оксиды металлов SnO2, ZnO, In2O3, WO3 выделены в группу «прозрачных проводящих оксидов» благодаря их электропроводности, прозрачности в широком диапазоне спектра и высокой реакционной способности поверхности. Одной из актуальных областей применения полупроводниковых оксидов являются химические газовые сенсоры - устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал.

Широкий спектр собственных адсорбционных центров является основной причиной низкой селективности SnO2 как сенсорного материала. Одним из путей улучшения селективности является химическая модификация поверхности путем нанесения каталитических добавок. Такие материалы представляют собой системы с сопряженной электронной структурой, в которой модификатор должен обеспечивать специфичность реакционной способности поверхности материала (функция рецептора), а матрица SnO2 отвечает за преобразование полученной «химической» информации в электрический сигнал (функция преобразователя).

Настоящая работа посвящена созданию материалов на основе нанокристаллического SnO2 с высокой специфичностью взаимодействия с различными газами. Нанопорошки SnO2 получены с использованием различных вариантов химического осаждения из растворов. Химическое модифицирование проводили методами пропитки, соосаждения и анионной адсорбции. Полученные сложные негомогенные нанокристаллические системы – нанокомпозиты, построены из объединенных в агломераты кристаллических частиц (3 – 30 нм), в которых модификаторы (металлы платиновой группы, золото или оксидные катализаторы) сложным образом распределены между объемом и поверхностью кристаллических зерен высокодисперсной матрицы SnO2. Исследование адсорбционных центров на поверхности нанокомпозитов и их реакционной способности во взаимодействии с газами различной химической природы O2, NO2 CO, H2S, NH3, C2H5OH, позволило определить наиболее вероятные химические реакции, отвечающие за формирование сенсорного сигнала, роль модификаторов в повышении специфичности взаимодействия, а также определить критерии выбора модификаторов для повышения селективности нанокристаллического SnO2. Обнаруженные корреляции между каталитической активностью модификаторов и сенсорными свойствами нанокомпозитов позволили выявить основные физико-химические подходы, определяющие стратегию направленного синтеза нанокристаллических материалов для селективных химических газовых сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российско-европейского консорциума, созданного для выполнения координированного проекта 7-й Рамочной программы научных исследований и технологических разработок Европейского Союза по направлению “Нанотехнологии и нанонауки, материалы и новые промышленные технологии” (FP7) и Роснауки № CPFP 247768 S3/02.527.11.2008.

СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольского научного центра РАН, г. Апатиты
e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Электрохимическим синтезом из солевого расплава NaCl-KCl-NaF-GdF_3-KBF_4 при температуре 1023 К на молибденовом катоде получены нанотрубки GdB_6. Предположительно механизм образования нанотрубок гексаборида гадолиния является интеркаляционным. Гексаборид гадолиния кристаллохимически представляет каркас из октаэдров, образованных атомами бора, в пустотах которых расположены атомы металла. Пустоты между октаэдрами бора достаточно велики для того, чтобы атомы металла могли расположиться в них без сильной деформации и даже с некоторым запасом свободного расстояния. Поскольку процесс электрохимического синтеза происходит при потенциалах, при которых возможен разряд не только комплексов бора и гадолиния, но и катионов щелочных металлов, то интеркалированные в пустоты катионы щелочных металлов in situ образуют атомы металлов. Атомы щелочных металлов имеют большие радиусы, чем их катионы, что вызывает механическое напряжение. В определенный момент, когда напряжение становится критическим, GdB_6 расщепляется с образованием нанотрубок.

Впервые электрохимическим синтезом из расплава CsCl, содержащего монооксофторидные комплексы тантала, получены наноиглы монооксида тантала (TaO) с тетрагональной кристаллической решёткой. Экспериментально установлена корреляция между окислительно-восстановительным состоянием расплавленной системы, температурой и областью стабильности монооксида тантала.

Многослойные структуры боридов тантала были получены в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF-K_2TaF_7-KBF_4. Общая толщина покрытий, полученных с использованием постоянного тока составляла 30-50 мкм и они состояли из многочисленных очень тонких слоев (нанослоев), имеющих структуру ABABABAB (A и B – бориды тантала разного состава).

Разработаны высокоактивные и стабильные катализаторы нового поколения в виде наноструктурированных покрытий на основе системы Mo_2C/Mo для реакции паровой конверсии монооксида углерода. Карбиды молибдена стабильны в течение многих циклов (более 5000 часов), тогда как активность и реакционная поверхность известных катализаторов, в том числе, на основе благородных металлов деградирует. При использовании системы Mo_2C/Mo реакция образования метана не наблюдалась в диапазоне температур 533-673 К. Создан новый микроструктурированный реактор-теплообменник, который имеет восемь секций размером в поперечном сечении 10 мм × 10 мм и длиной 100 мм. Каждая секция включает в себя плоские и гофрированные пластины молибдена, молибденовую проволоку диаметром 250 мкм и длиной 100 мм, покрытые пористым Mo_2C слоем.

КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

А.Г. Ефимкин

ООО «МИЛЛАБ», г.Москва
e-mail: ae@millab.ru

За последнее десятилетие нанотехнология стала одной из самых быстроразвивающихся областей науки и промышленности. Наночастицы играют ключевую роль во всех областях нанотехнологии, таких как, наноматериалы, нанокомпоненты и наноконструирование.

При синтезе наноматериалов в условиях повышенных температур, когда требуется высокая точность поддержания заданной температуры, компания МИЛЛАБ предлагает использовать печи фирмы Nabertherm. На протяжении более 60 лет компания Nabertherm разрабатывает и производит лабораторные и промышленные печи для самых различных сфер применения. Серия трубчатых печей позволяет решать вопросы подготовки и дальнейшей термообработки нано-порошков при температурах до 1800°C в среде инертного газа или под вакуумом. В случае больших объемов обрабатываемого материала, мы предлагаем использовать камерные высокотемпературные печи с нагревателями из дисилицида молибдена с рабочей температурой до 1800°C. При необходимости термообработки в условиях глубокого вакуума модельный ряд компании Nabertherm представлен камерными вакуумными печами, которые позволяют полностью автоматизировать процесс термообработки.

Характеристики различных частиц, от наносфер, наногидрогелей, молекулярных структур, липосом до квантовых точек, находятся в центре развития нанотехнологий. Изучения характеристик этих наночастиц в основном фокусируется на определении их размера и дзета-потенциала.

Компания Миллаб предлагает современную серию анализаторов DelsaNano для определения размера и дзета-потенциала наночастиц, в которых используется методы фотонно-корреляционной спектроскопии и электрофоретического светорассеяния.

Патентованная технология прямого рассеяния через прозрачный электрод позволяет определять размер и дзета-потенциал наночастиц концентрированных образцов. Уникальная электроосмотическая ячейка позволяет определять дзета-потенциал твёрдых плоских поверхностей.

При оценке качества любого продукта целесообразно оценивать не только его функциональные и эксплуатационные характеристики, но и степень воздействия окружающей среды, при которой продукт сохраняет заявленные качественные характеристики. Линейка испытательного и климатического оборудования представлена продукцией компаний Suga и Binder. Опыт накопленный этими компаниями в производстве климатического и испытательного оборудования позволяет воспроизвести любые климатические условия и обеспечить высокую воспроизводимость результатов испытаний.

Опыт компании Миллаб в оснащении различного рода лабораторий и широкий спектр поставщиков специализированного оборудования, позволяет нам производить комплексное оснащение лабораторий.

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ПОТЕРИ СУПЕРПАРАМАГНИТНОГО АНСАМБЛЯ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ИНТЕРВАЛЕ ЧАСТОТ 10 – 150 КГЦ.

С.А. Гудошников, С.А. Горбунов, Б.Я. Любимов, Н.А. Усов

Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В.Пушкова РАН, г. Троицк
gudosh@izmiran.ru

Био-совместимые ферромагнитные наночастицы железных окислов весьма перспективны для использования в гипертермии. Тепловой эффект пропорционален произведению площади петли гистерезиса ансамбля на частоту поля и существенно зависит [1] от характерного размера частиц и их магнитных параметров. В данной работе экспериментально измерены петли гистерезиса ансамблей наночастиц магнетита со средним диаметром D = 25 и 50 нм в интервале частот f = 10 – 150 кГц, при амплитуде поля H_0 = 100 – 300 Э. Петли получены интегрированием сигнала ЭДС, возникающего в малой приемной катушке, навитой на цилиндрический образец объема $V \approx 0.01$ см^3, содержащий 5 – 10 мг порошка. По измерениям квазистатической петли гистерезиса, намагниченность насыщения частиц оценена как M_s = 370 emu/см^3, что близко к объемному значению и свидетельствует о хорошем качестве частиц; эффективная константа анизотропии ансамблей составляет K = (2-3)×10^5 эрг/см^3. Максимальное удельное поглощение энергии равно W = 137.3 вт/г при f = 150 кГц и H_0 = 285 Э для частиц с D = 50 нм, что существенно ниже теоретической оценки и может быть связано с агломерацией частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-02-01394-а и гранта 4.4.1.6 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21.

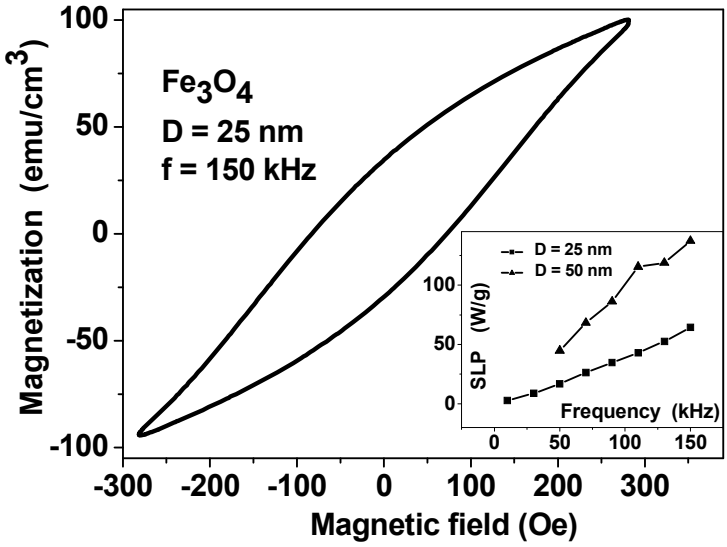


Рис. 1. Петля гистерезиса ансамбля частиц магнетита на частоте 150 кГц в магнитном поле амплитудой 285 Э. На вставке показана зависимость гистерезисных потерь ансамблей с D = 25 и 50 нм от частоты поля.

[1] N.A. Usov, J. Appl. Phys. 107 (2010) 123909-1-12.

КОЛЛОИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

С.Г.Дорофеев, А.А.Винокуров, К.О.Знаменков, Т.А.Кузнецова, П.Н.Тананаев, С.С.Бубенов, А.С.Доценко, А.Н.Золотых, П.А.Котин, Н.Е.Мордвинова, Т.Ю.Сачкова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
e-mail: dorofeev@inorg.chem.msu.ru

При уменьшении размера нанокристаллов полупроводника меньше некоторой величины (порядка размера экситона в данном материале) наблюдается эффект размерного квантования – разрешенные значения энергии носителей заряда становятся дискретными и зависящими от размера нанокристаллов. Такие частицы называют квантовыми точками, в случае коллоидных нанокристаллов – коллоидными квантовыми точками (ККТ). Легирование традиционно является мощным средством модификации свойств полупроводниковых материалов, позволяя получить свойства, недостижимые в исходном материале. Легированные ККТ (ЛККТ) имеют следующие преимущества: возможность менять длину волны люминесценции вне зависимости от размера частиц, в т.ч. получать длины волн, недостижимые в чистых ККТ, возможность получать на порядки большие времена релаксации люминесценции, придание частицам магнитных свойств, получение носителей заряда в наночастицах и другие [1].

В представляемом докладе рассмотрены синтезированные в нашей научной группе ЛККТ CdSe(Cu), CdSe(Ag), CdSe(Cr), CdSe(Mn), CdSe(Ni), CdSe(In), CdSe(Er), CdSe(Cu,In), CdSe(Ag,In), CdSe(Cu,Er), CdS(Cu), CdTe(Cu) и InP(Cu). ЛККТ синтезированы в высококипящих органических растворителях при температурах 150 – 250°C, стабилизированы длинноцепочечными жирными кислотами и дают стабильные золи в неполярных растворителях. Основное внимание уделено люминесцентным свойствам ЛККТ, включая часть ИК-диапазона (до 1700 нм). Представлены данные о размерах и форме нанокристаллов и содержании примеси в них. Обсуждаются перспективы применения ЛККТ.

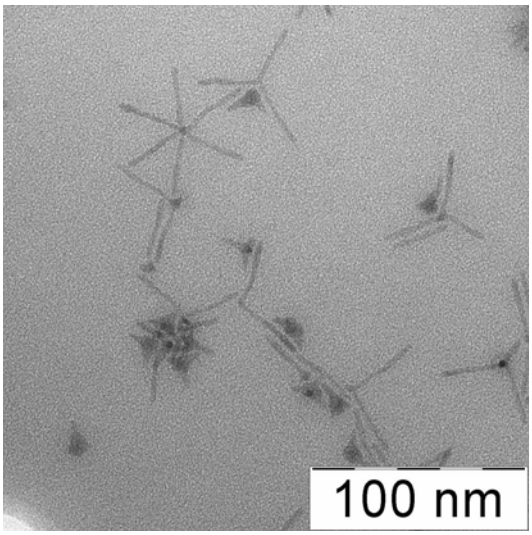


Рис.1. Мультиподы ЛККТ CdSe(Ag).

Литература:

1. Paul I. Archer, Steven A. Santangelo, and Daniel R. Gamelin. Inorganic Cluster Syntheses of TM-Doped Quantum Dots (CdSe, CdS, CdSe/CdS): Physical Property Dependence on Dopant Locale. J Am Chem Soc. 2007. 129(31). 9808-18.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРАСТЕРОВ В МЕТОДЕ МУРР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ СДГ/Ni

Ф.В.Тузиков[1], В.П.Исупов[2]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск*

Композиты, состоящие из наночастиц переходных металлов, распределенные в неорганической матрице, представляют интерес в качестве радиопоглощающих материалов, ферромагнитных сорбентов и др. Свойства таких материалов существенным образом зависят от размера и формы частиц металлической фазы. Стандартный метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), который используется для исследования дисперсного состояния композитов, содержит одновременно информацию о металлической фазе и матрице-носителю. Для получения информации о металлической фазе чаще всего из спектров рассеяния композита вычитают спектры исходного носителя. Однако в ряде случаев этот метод неприменим. Поэтому представляет интерес разработка и применение метода МУРР в сочетании с изменением контраста плотности, который позволяет снизить или полностью устранить вклад в дифрактограммы МУРР от матриц-носителей и от их пористой структуры [1-3]. Метод контраста основан на изменении рассеивающей способности наночастиц (или их отдельных компонентов) по отношению к окружающей частицы среде при варьировании плотности среды (например, вакуум, воздух, жидкий нейтральный контрастер) с последующим сравнительным анализом рентгенограмм МУРР [3,4]. Этот метод был использован для изучения дисперсного состава системы, содержащей наноразмерные частицы никеля, распределенные в матрице Li-Al СДГ [5]. В качестве контрастера использовали изопропиловый спирт. Были получены нормированные экспериментальные данные МУРР, полученные от исследуемого образца в сухом состоянии и в условиях контраста, в которые были внесены поправки на поглощение рентгеновского излучения, на коллимацию рентгеновского пучка и на фоновое рассеяние. Экспериментальные данные МУРР были разложены на базисные функции, соответствующие рассеянию на металлических частицах, матрице и перекрестному члену. Из полученных данных были определены кривые распределения наночастиц никеля и матрицы по размерам. На основании полученных данных рассмотрена схема образования ферромагнитной системы Li-Al СДГ/Ni.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта ОХНМ №5.6.4 и интеграционного проекта СО РАН №118.

Литература

1. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. New York: Wiley. 1955.

2. Feigin L.A. & Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. Plenum Press / Springer. 1987.

3. Stuhrmann H.B., Kirste R.G. // Z. Phys. Chem. Frankfurt. 1965. V.46. P.247.

4. Tuzikov F.V., Beck I.E., Tuzikova N.A. and Bukhtiyarov V.I. // J. Str. Chem. 2010. V. 51. P. 3-7. (in print).

5. В. П. Исупов, Л. Э. Чупахина, Р. П. Митрофанова, и др. // ДАН. 207. 413. №5. с. 643-646.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер

Сибирский федеральный университет, г.Красноярск
e-mail: abkaryan_artur@mail.ru

Цель работы: теоретическое обоснование и разработка технологии модифицирования наночастицами оксидов алюминия и циркония твердосплавных и керамических композитов с целью повышения их качества.

Разработанные применительно к модифицированным твердым сплавам математические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC-Co-$Al_2O_3(ZrO_2)$, были использованы для оценки эффективности «внедрения» наночастиц в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойства материала на стадии “конструирования”.

Экспериментальными методами было показано, что наночастицы керамики Al_2O_3 или ZrO_2 в количестве 0,05-0,2 % по массе, не только дисперсно упрочняют кобальтовую прослойку и, как результат, повышают трещиностойкость по Палмквисту до 50%, прочность на изгиб до 25%, прочностные характеристики твердого сплава в целом, но и стойкость к температурным воздействиям, снижают адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом, стабильно снижается абразивный износ (~1,5 раза) и средний размер карбидных зерен основной фазы WC, TiC (~1.2÷1.25 раз).

Экспериментальные испытания твердосплавного режущего и прессового (волочение, прессование) инструмента свидетельствуют о повышении стойкости модифицированных твердых сплавов по сравнению со стандартными базовыми составами в 1,3 – 1,8 раза, особенно в условиях повышенных скоростей резания и температур в зоне обработки.

Аналогичные эффекты торможения процессов рекристаллизации наблюдаются в процессе формирования структуры керамик, полученных из смесей ультрадисперсных порошков Al_2O_3 модифицированных наночастицами $ZrO_2(Y_2O_3)$. Экспериментально было показано, что механизмы и кинетика процессов консолидации порошковых материалов зависят не только от размеров частиц, но также от их энергетического потенциала, проявляющегося в процессе формирования структуры.

Предложена модель и методика расчета плотности керамических материалов Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ из бимодальных смесей, которая основана на учете соотношений размеров матричных и наночастиц и их объемного содержания.

Приведены новые данные, полученные методами электронной микроскопии, о механизмах структурообразования и разрушения, на основании которых уточнены расчетные модели бимодальных керамик на основе Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$, и предложены технологические режимы поэтапного (ступенчатого) нагрева (соответствующего смене механизмов массопереноса при спекании), обеспечивающие повышение уровня их физико-механических и эксплуатационных свойств.

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В НАНОРАЗМЕРНОМ БИОМАГНЕТИКЕ

Г.П. Александрова, В.С. Покатилов, С.А. Балмашов, А.О. Коновалова

Иркутский институт химии СО РАН г.Иркутск, e-mail: alexa@irioch.irk.ru
Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики, г.Москва, e-mail: pokatilov@mirea.ru

Магнитные свойства наночастиц значительно отличаются от свойств массивных магнитов и определяются множеством факторов, наиболее важными среди которых являются размер и форма частиц, их химический состав и морфология поверхности. Для класса наночастиц, диспергированных в инертных матрицах или созданных с участием стабилизаторов для придания им агрегативной устойчивости, наряду с этим необходимо учитывать вид матрицы, принцип распределения в ней магнитных частиц, взаимодействие частиц с окружающей матрицей и соседними частицами. Состав и строение наночастиц во многом предопределяют их магнитные характеристики, варьируя эти параметры, можно в установленных пределах управлять магнитными свойствами наномагнетиков. Цель представляемой работы состояла в характеристике структуры и установление взаимосвязи между составом и магнитным состоянием магнетитовых наночастиц, покрытых полимерной диэлектрической матрицей.

Для получения нанодисперсного магнетита использован модифицированный гидролитический метод соосаждения солей разновалентного железа, важнейшей технологической особенностью которого было участие в реакции в качестве стабилизирующей матрицы природного полисахарида арабиногалактана. Структура и морфология образцов ферроарабиногалактанов была охарактеризована широким комплексом спектральных методов, включающих рентгенофазовый и атомно-абсорбционный анализ, УФ-, ИК-спектроскопию, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию.

Изучены магнитные характеристики полученных наномагнетиков. Установлена зависимость намагниченности материалов, измеряемой в магнитных полях до 10000 Э при 295 К, от содержания в них железооксидной компоненты. Установлена область составов, определяющая блокировочный размер наночастиц. Методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре в области составов (2- 12.5%) Fe определены магнитные состояния ионов железа в нанокомпозитах, показано наличие размерного эффекта в изменении магнитных свойств образцов при варьировании соотношения магнитной составляющей и диэлектрической полимерной матрицы. Оценен вклад парамагнитной, суперпарамагнитной и ферримагнитной компонент в магнитное состояние наночастиц в зависимости от содержания железа в образцах. Установлено наличие взаимосвязи между магнитными состояниями ионов железа и распределением магнитоактивных наночастиц по размерам. Необычное проявление магнитной упорядоченности в нанобиомагнетиках обусловлено влиянием диэлектрической стабилизирующей матрицы на самоорганизацию магнетитовых наночастиц. Найденные взаимозависимости структуры нанокомпозитов и их магнитных характеристик создают предпосылки для создания стратегии направленного синтеза магнитоактивных нанобиокомпозитов с управляемым комплексом свойств на основе природных полимерных матриц.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 47.

СТАБИЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ И ПРОСТЕЙШИХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Е.Ю. Арзамасцева, А.Ю. Годымчук

Томский государственный университет, г.Томск
e-mail: opensky@sibmail.com

Развитие нанотехнологий связано с производством и использованием порошковых наноматериалов. В частности, производство наноструктурных керамик с использованием сухих нанопорошков оксидов редкоземельных металлов (Zr, Y, и др.) имеет много преимуществ (Хасанов О.Л. // Инновации, 2006). Однако, развитие производства с использованием нанопорошков требует рассмотрения вопросов безопасности и оценки рисков воздействия наноматериалов на живые организмы. Результаты экотоксикологических испытаний напрямую зависят от физико-химической активности наноразмерных объектов при образовании ими суспензий в биосистемах.

Целью работы являлось исследование стабильности суспензий, образующихся при взаимодействии нанопорошков с простейшими физиологическими растворами для дальнейшего использования их в экотоксикологических тестах.

Объектами исследования являлись нанопорошки ZrO2 и Y2O3, полученные плазмохимическим методом. В качестве простейших физиологических жидкостей были выбраны фосфатный буферный раствор и раствор глюкозы.

Стабильность суспензий оценивали с помощью измерения дисперсности сухих и диспергированных в суспензии порошков разными методами.

По данным сканирующей электронной микроскопии (JSM-7500FA, JEOL) отдельные частицы сухого нанопорошка ZrO2 имеют размеры 100-500 нм, образуя агломераты размером 3-6 мкм. Агломераты сухого нанопорошка Y2O3 представляют собой блоки с размерами 0,5…0,8×0,8…2,0 мкм, состоящие из зерен с размерами 20-250 нм.

Величину удельной поверхности сухих нанопорошков (Sуд) и среднеповерхностный диаметр сухих частиц определяли с помощью низкотемпературной адсорбции азота (теория БЭТ) на приборе «SorbiPrep» (META). Данные СЭМ, подтверждаются данными, полученными с помощью метода БЭТ: среднеповерхностный диаметр частиц в грубом приближении для порошка ZrO2 (плотность 6,02 г/см3) dср=123 нм, а для порошка Y2O3 (плотность 4,84 г/см3) – dср=118 нм.

Определение дисперсности в суспензиях (объёмное распределение частиц по размерам, среднеповерхностный диаметр частиц и агломератов) с помощью анализатора частиц SALD-7101, Shimadzu, показало широкое распределение частиц характеризуется одним пиком, но находится в диапазоне 0,01-300 мкм.

Экспериментальные данные о состоянии дисперсной фазы в суспензиях, образованных нанопорошками ZrO2 и Y2O3 в простейших физиологических жидкостях имеют неоднозначный характер. Полученные методом сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифракции данные свидетельствуют о том, что в суспензии на основе глюкозы для дисперсной фазы характерно стремление к монодисперсности, стабилизации суспензии и возможности прогнозирования наиболее вероятного размера частиц в растворе. В то время как для фосфатного буфера вероятность получения стабильных суспензий очень мала, что соответственно является ограничением их применения для исследований в водных объектах.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва

e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Нанокристаллические функциональные материалы на основе диоксида титана привлекают все большее внимание исследователей благодаря целому ряду уникальных физико-химических свойств. Результаты работ по фотоэлектрохимическому расщеплению воды на поверхности TiO_2 инициировали значительный научный интерес к изучению фотокаталитических свойств диоксида титана. Помимо того, нанокристаллический TiO_2 рассматривается в настоящее время как один из наиболее перспективных материалов для создания фотоэлектрических ячеек «гретцелевского» типа – нового класса фотоэлектрических преобразователей, использующих сенсибилизаторы на основе органических красителей. Необходимо отметить, что полупроводниковый электрод в таких преобразователях должен обладать высокой удельной поверхностью (10-200 $м^2/г$), поскольку передача электронов осуществляется лишь через слой красителя, непосредственно примыкающим к полупроводнику.

Целью настоящей работы являлось выявление количественной корреляции типа: «параметры синтеза» – «физико-химические свойства» – «фотокаталитические свойства» и разработка стратегии получения наноразмерных оксидных материалов на основе TiO_2 с высокой фотокаталитической активностью и заданными морфологическими параметрами.

В ходе работы гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом из сернокислых и азотнокислых растворов сульфата титанила синтезированы нанокристаллические порошки диоксида титана с размером частиц 10-100 нм. Определено влияние основных параметров гидротермального синтеза, включая состав прекурсоров и продолжительность обработки, на микроморфологию, физико-химические свойства и фотокаталитическую активность нанокристаллического диоксида титана в модельной реакции фотодеградации диазокрасителя метилового оранжевого.

Установлено, что микроволновая обработка реакционных смесей в гидротермальных условиях способствует существенному (в 2-6 раз) уменьшению среднего размера частиц анатаза и увеличению величины удельной поверхности образцов, однако не приводит к получению высокоэффективных фотокатализаторов. Дополнительный отжиг полученных нанопорошков TiO_2 позволяет добиться увеличения их фотокаталитической активности в 1,2–1,5 раза. В то же время, высока удельная площадь поверхности порошков TiO_2, получаемых данным методом (100 $м^2/г$ и более) делает их весьма перспективными для использования в композиционных солнечных элементах «гретцелевского» типа.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 10-03-01187.

СТАБИЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO

А.Н.Баранов[1], П.С.Соколов[2], Ж.В.Доброхотова[3], М.В.Чукичев[1], В.Л.Соложенко[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва*
e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru
[2] *LPMTM CNRS, France*
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва*

Как известно из литературы, граница прямого перехода w-ZnO → rs-ZnO для нанокристаллических порошков w-ZnO сдвигается в область более высоких давлений, что позволяет надеяться на снижение давления обратного перехода rs-ZnO → w-ZnO вплоть до атмосферного, т.е. кинетическую стабилизацию rs-ZnO при нормальных условиях. Для проверки этой гипотезы была проведена серия экспериментов с использованием солевых нанокомпозитов w-ZnO/NaCl и монодисперсных нанокристаллических порошков w-ZnO в качестве исходных веществ для синтеза rs-ZnO при высоких давлениях.

По данным рентгеновской дифрактометрии закаленных образцов в результате термобарической обработки исходные солевые нанокомпозиты w-ZnO/NaCl превращаются в нанокомпозиты rs-ZnO/NaCl, которые стабильны при нормальных условиях. Важно отметить, что после аналогичной обработки микрокристаллического оксида цинка в солевой матрице продукты закалки содержали только следовые количества rs-ZnO.

В результате экспериментов с монодисперсными порошками нанокристаллического w-ZnO с размерами частиц 9±1, 13±2 и 15±3 нм при 7.7 ГПа и 700-900 K было установлено, что закалка rs-ZnO фазы наблюдается и в отсутствии солевой матрицы. Таким образом, впервые был получен нанокристаллический rs-ZnO без примеси w-ZnO.

Стабилизация rs-ZnO позволила изучить ряд свойств этой фазы при атмосферном давлении. Так, например, был снят спектр катодолюминесценции rs-ZnO при 77 K, в котором присутствует интенсивный пик в голубой области при 480 нм с полушириной порядка 80 нм, при этом характерные пики w-ZnO (при 360 и 520 нм) отсутствуют

Термическая стабильность солевых нанокомпозитов rs-ZnO/NaCl при атмосферном давлении была изучена *in situ* методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. В интервале температур 380-430 K на кривых ДСК наблюдается ярко выраженный экзотермический эффект, который обусловлен протеканием необратимого фазового превращения кубического оксида цинка в вюрцитную модификацию, что хорошо согласуется с данными высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. Усреднением по всем экспериментальным значениям тепловых эффектов была определена величина энтальпии фазового превращения rs-ZnO → w-ZnO, составившая -10.2±0.5 кДж/моль при 400 K.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КСЕРОГЕЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ

Г.П. Копица, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Н.Н. Губанова, Ю.Д.Третьяков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва
e-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Подходы фрактальной геометрии находят широкое применение в различных областях неорганической химии и материаловедения. Фрактальные характеристики используются для количественного описания ряда систем и непосредственно связаны с такими структурно-чувствительными свойствами материалов, как адсорбционная емкость, каталитическая активность, реакционная способность и т.д. Целью настоящей работы явилось детальное изучение закономерностей изменений химиического и фазового состава и фрактальной размерности поверхности, протекающих при отжиге аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония.

В качестве объектов исследования использовали ксерогели $ZrO_2 \cdot xH_2O$, осажденные из водных растворов при различных значениях pH (3–9) в том числе в условиях ультразвуковой обработки и отожженные при температурах 270–600°C, а также подвергнутые гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработке при температурах 130–230°C. Состав порошков определяли методами рентгенофазового и термического анализа. Особенности мезоструктуры материалов изучали методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения МУРН проводили на установке SANS-1 (реактор FRG-1, Geesthacht, Germany), длина волны нейтронов $\lambda = 8.19$ A, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$, диапазон переданных импульсов $5 \cdot 10^{-3} < q < 0.25$ A^{-1}.

Анализ экспериментальных данных показал, что фазовый состав и структура образцов, полученных из ксерогелей, синтезированных при низких и высоких значениях pH, кардинально различается. Показано, что высокотемпературный отжиг ксерогелей гидратированного диоксида циркония может быть использован в качестве метода получения материалов с контролируемой фрактальной размерностью поверхности. Впервые показано, что нанокристаллический ZrO_2, образующийся при гидротермальной обработке аморфных ксерогелей, полностью наследуют присущие последним фрактальные свойства поверхности. Установлено, что уменьшение pH осаждения гелей $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ведет к увеличению скорости их последующей кристаллизации с образованием ZrO_2 и способствует образованию термодинамически стабильной моноклинной модификации ZrO_2. Показано, что аналогичный эффект наблюдается при сочетании гидротермальной обработки с дополнительным микроволновым воздействием.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы» (ГК 14.740.11.0281).

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Ce_XMe_{1-X}O_Y$ (ГДЕ Me = Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb), ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОМОГЕННОГО ГИДРОЛИЗА

О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва, e-mail: runetta05@mail.ru

Нанокристаллический диоксид церия (CeO_{2-x}) и материалы на его основе находят широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств. Особые функциональные свойства нанокристаллического CeO_{2-x} обусловлены, в первую очередь, зависимостью его кислородной нестехиометрии от размеров частиц, которая наиболее ярко проявляется при их уменьшении до 5-10 нм. Дополнительного увеличения кислородной нестехиометрии нанокристаллического диоксида церия можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

На данный момент известно большое число способов получения твердых растворов на основе диоксида церия, допированного различными элементами, включая РЗЭ, с размерами частиц от 15 до 60 нм. В свою очередь, методы, позволяющие получать твердые растворы с размерами частиц менее 10 нм, практически отсутствуют. В связи с этим, целью данной работы явилось исследование возможности получения широкого круга нанокристаллических твердых растворов диоксида церия с различным содержанием лантанидов гомогенным гидролизом водных растворов $(NH_4)_2[Ce(NO_3)]_6$ и $Me(NO_3)_3{\cdot}nH_2O$, где Me = Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb.

В настоящей работе были получены твердые растворы на основе диоксида церия, допированные РЗЭ (Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb) в различной концентрации (5, 10, 15, 20%). Исследование образцов выполнены методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, лазерной масс-спектрометрии. Уточнение параметров элементарной ячейки полученных образцов производили по методу Ритвельда. Установлено, что при увеличении концентрации допанта от 0 до 20 мольных процентов размер частиц $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ уменьшается практически вдвое (от 7 до 4 нм). Исследована зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации допантов. Согласно полученным результатам, при увеличении концентрации допирующих элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно увеличивается в соответствии с законом Вегарда.

Показано, что полученные зависимости параметра кристаллической решетки от концентрации допанта хорошо согласуются с корреляционными зависимостями, описывающими влияние допирования на параметры кристаллических ячеек твердых растворов со структурой флюорита. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, в состав образцов $Ce_{1-x}Me_xO_{2-\delta}$ входят соответствующие катионы РЗЭ, причем по мере увеличения концентрации РЗЭ в исходных водных растворах их содержание в твердых растворах также увеличивается. При этом распределение РЗЭ является равномерным, т.е. соотношение катионов (Me:Ce) остается постоянным по всему объему образцов.

Работа выполнена в рамках проектов МК-4829.2010.3 и РФФИ 11-03-00828.

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ И СМЕШАННЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А. В. Белецкая, Д. А. Пичугина, Н. Е. Кузьменко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
e-mail: anbelna@rambler.ru

Изучение строения и свойств веществ в наносостоянии является актуальной задачей. Уникальные свойства наночастиц металлов открывают большие перспективы использования их в качестве эффективных катализаторов. Так, например, было обнаружено, что ультрадисперсные частицы как золота, так и палладия проявляют каталитическую активность в реакции прямого синтеза пероксида водорода из простых веществ, однако наблюдается низкая селективность, связанная с образованием воды. Использование биметаллических катализаторов на основе золота и палладия позволяет существенно повысить селективность данной реакции. Объяснение подобного синергетического эффекта возможно с помощью современных квантово-химических методов.

Целью данной работы являлось исследование свойств наночастиц золота, палладия и смешанных наночастиц золота и палладия в реакции синтеза пероксида водорода из водорода и кислорода методом функционала плотности с неэмпирическим локальным функционалом PBE и базисом SBK, эффективно учитывающим релятивистские поправки. В качестве моделей наночастиц золота и палладия рассмотрены наиболее стабильные кластеры Au_8 и Pd_8, структуры которых известны из литературы. Структура смешанного кластера Au_4Pd_4 была определена в данной работе. Исследование показало, что в биметаллических кластерах Au_4Pd_4 происходит уменьшение расстояния Pd-Pd и увеличение расстояния Au-Au по сравнению с монометаллическими системами. Введение второго металла приводит к смещению электронной плотности к атомам палладия и появлению центров $Au^{\delta+}$, вероятно отвечающих за высокую каталитическую активность биметаллических композитов.

Была исследована активность кластеров золота, палладия и смешанных кластеров золота и палладия по отношению к кислороду. Было показано, что на поверхности Au_8 и Au_4Pd_4 наиболее предпочтительна молекулярная активация кислорода, в то время как на кластере Pd_8 адсорбция кислорода происходит по диссоциативному механизму. Таким образом, Au_8 и Au_4Pd_4 потенциально могут катализировать реакцию синтеза пероксида водорода из водорода и кислорода, так как для образования H_2O_2 необходима молекулярная адсорбция кислорода. Адсорбция водорода на кластере золота проходит по диссоциативному механизму, присутствие кислорода способствует снижению энергии связывания водорода, облегчая миграцию атомов водорода по поверхности, что необходимо в реакции образования пероксида водорода.

Показано, что миграция водорода по поверхности кластера осуществляется в несколько стадий с низкими энергетическими барьерами. Важно отметить, что кластер Au_4Pd_4 более активен в реакции прямого синтеза пероксида водорода, так как энергетический барьер миграции атома водорода к OOH·, приводящего к образованию H_2O_2 незначителен, и составляет 35,5 кДж/моль, что на 47 кДж/моль меньше, чем при образовании пероксида водорода на кластере Au

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В МЕДИЦИНЕ

А. Н. Белоусов

Харьковская медицинская академия последипломного образования, г.Харьков, Украина
e-mail: anb@vlink.kharkov.ua
Web site: www.nanolab.com.ua

Внедрение достижений нанотехнологий в область медицины является одним из актуальных направлений. Первые официальные медицинские препараты на основе нанотехнологии были созданы и запатентованы автором в Украине в 1998 году. Это интракорпоральный (внутривенный) биокорректор “ИКББ”, магнитоуправляемый сорбент для экстракорпоральной детоксикации «МУС-Б» и пероральная форма препарата - "Микромаг-Б". Основой препаратов являются коллоидные частицы магнетита (Fe_3O_4) размером от 6 до 12 нм. Наличие сорбционной оболочки обеспечивает коллоидным частицам высокую сорбционную активность. Общая площадь сорбционной поверхности наночастиц магнетита составляет 800 - 1200 $м^2$/г, интенсивность магнитного поля, которое индуцируется - 300 - 400 кА/м, ζ – потенциал = - 19 мВ. Наночастица магнетита представляет собой элементарный субдоменный магнит сферической формы. Установлено, что основное биологическое действие наночастиц магнетита связано с процессами сорбции и действием постоянного магнитного поля, которое окружает наночастицу. Впервые показано, что терапевтический эффект вызван неспецифической модуляцией обменных процессов на уровне клетки и субклеточных структур. Точка приложения - поверхностные белки мембран клеток. Наночастицы магнетита изменяют состав белковых молекул, тем самым влияют на транспорт веществ в клетку. В настоящее время пероральная форма нанопрепарата «Микромаг-Б» успешно применяется в интенсивной терапии тяжелых и трудно поддающихся другими методами лечения заболеваний печени, поджелудочной железы, почек. Разработанный и официально внедренный в медицинскую практику метод экстракорпоральной гемокоррекции с применением магнитоуправляемого сорбента (МУС-Б) стимулирует естественные процессы детоксикации в организме. Отсутствие противопоказаний и побочных эффектов (гемических, гемодинамических, гормональных, электролитных, иммунных) создало предпосылки для широкого использования данного метода в интенсивной терапии синдрома интоксикации. Также метод широко используется для гемокоррекции, улучшения тканевого дыхания, восстановления микроциркуляции и кровообращения.

Ключевые слова: наночастицы, магнетит, адсорбция, модуляция, метаболизм, клетка.

УПРАВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТЬЮ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В МИКРОВОЛНОВОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В.И. Берестенко, В.И. Торбов, Е.Н. Куркин, И.Л. Балихин, О.Д. Торбова, И.А. Домашнев, В.Н. Троицкий, С.В. Гуров

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка.
e-mail: vib@icp.ac.ru

В данной работе проведено экспериментальное исследование плазмохимического процесса получения оксида алюминия из порошка алюминия с использованием воздушной или кислородной плазмы СВЧ разряда. В процессе использовали порошок алюминия марки АСД-4 со средним размером частиц ~40 мкм, который для придания ему большей сыпучести просеивали через сито с ячейкой 60 мкм. Расход алюминия во всех случаях составлял 1 г/мин; расход плазмообразующего газа варьировался в пределах 2-4.5 $м^3$/ч; расход газа-носителя аргона, как и расход газа-противотока кислорода, составляли 0.3 $м^3$/ч. Прореагировавший пылегазовый поток охлаждался с помощью теплообменника до 70÷90 ^oC и направлялся в фильтр. Полезная мощность установки изменялась в пределах 3.6-4.4 кВт, что соответствовало среднемассовой температуре потока в зоне горения алюминия 2000-3500 ^oC при $V_{пл.}$=2.1 $м^3$/ч. В работе исследованы пределы управления дисперсностью получаемых порошков за счет изменения режимных параметров процесса, таких как температура потока, его скорость, расход реагентов, состав газовой фазы, присутствие примесей. Для расширения возможностей управления дисперсным и фазовым составом получаемых порошков была предпринята попытка дополнительной обработки исходного алюминия такими соединениями, как $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, KNO_3, KCl, NaCl, $NaNO_3$, NH_4NO_3. Концентрации вводимых добавок составляли от 0.5 до 2.5 масс.%, а для $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ – 10 и 7.5 масс.%, соответственно.

Полученные порошки представляли собой сферические частицы со средним размером около 60 нм. При этом их удельная поверхность слабо зависела от мощности установки и расхода плазмообразующего газа. Предварительная обработка порошка алюминия окислителями приводит к значительному измельчению получаемого оксида (до~20 нм). Во всех экспериментах были получены порошки, основной фазой которых являлась δ-Al_2O_3. Вместе с тем, отмечено наличие некоторых линий, которые с определенной уверенностью можно отнести к γ-фазе. На дифрактограммах порошков, полученных с использованием добавок в количестве до 5 масс.% отмечены также две фазы - δ и γ, а при большем их количестве γ-фаза становится преобладающей. При использовании бихромата калия γ-фаза является основой при 5 масс.%, а при 10 масс.% она становится единственной. При использовании KNO_3 эффект полной стабилизации γ-фазы отмечен при 7.5 масс.%. Фазовые превращения в получаемых порошках при их термообработке свыше 900^oC характеризуются появлением линий, относящиеся к θ-фазе, и появлением наиболее сильных линий α-фазы. После отжига при 1200^oC α-фаза становится единственной. При этом отмечено, что с появлением α-фазы происходило одновременное снижение дисперсности порошков и их спекание.

УПРАВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТЬЮ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

В.И. Берестенко, В.И. Торбов, Е.Н. Куркин, И.Л. Балихин, О.Д. Торбова, И.А. Домашнев, В.Н. Троицкий, С.В. Гуров

Институт проблем химической физики РАН,
г.Черноголовка
e-mail: vib@icp.ac.ru

В данной работе получение нанопорошков TiO_2 осуществляли путем окисления $TiCl_4$ в потоке кислородсодержащей плазмы микроволнового разряда мощностью (3.0, 3.7, 4.4) кВт. Расход плазмообразующего газа составлял 1.8÷3.5 м3/ч, а расход тетрахлорида титана - от 1 до 60г/мин. В данных условиях эксперимента среднемассовая температура плазменного потока в реакторе варьировалась в пределах 2000÷3000К. Проведенные исследования выявили 100%-ную степень превращения сырья в диоксид при расходе $TiCl_4$ до 6 г/мин. Основной примесью являлся хлор, количество которого в условиях 100%-ной степени превращения сырья не превышало 0.4 масс.%.

Исследования показали снижение дисперсности порошков с увеличением длины реактора (до оптимальной величины 400 мм). Выявлено повышение дисперсности получаемых порошков со 120 до 70 нм с увеличением расхода плазмообразующего газа с 2.5 до 3.5 $м^3$/ч. Наибольшее изменение дисперсности порошков выявлено в интервале расходов тетрахлорида титана от 1 до 15 г/мин, в котором величина удельной поверхности резко падает с 20 до 7 $м^2$/г. В результате варьирования различными параметрами технологического процесса выявлена возможность управления дисперсностью порошков в диапазоне 50-100 нм. Отмечено появление некоторой огранки частиц (особенно при больших расходах воздуха) с возрастанием содержания сырья в реагирующем потоке и соответствующим снижением температуры процесса. При этом исследованием электронной микроскопии показано присутствие в получаемых порошках большего числа крупных частиц (размером >3d).

Проведенными экспериментами выявлено, что на получение порошков диоксида титана определенной кристаллографической модификации наиболее существенную роль играет скорость закалки конденсированных продуктов. В проведенных экспериментах, как с применением, так и без применения специального закалочного устройства найдено, что чем выше темп закалки, тем больше содержание анатазной модификации (от 50 до 93 масс.%). Минимальное (~7 масс.%) количество рутильной модификации выявлено на порошках с удельной поверхностью 16 $м^2$/г при использовании в качестве плазмообразующего газа кислорода и при наличии в технологической схеме холодильника. При исключении холодильника количество рутильной модификации повышалось и могло достигать 50 масс.%. Влияние изменения расхода плазмообразующего газ на фазовое состояние TiO_2 не столь значительно, поскольку оно сопровождается как увеличением времени пребывания кристаллизующихся частиц в зоне температур выше температуры полиморфного превращения и соответствующим снижением скорости закалки, так и изменением температуры потока.

ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПОРОШКА НИОБИЯ ДО НАНОРАЗМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ

Л.Е. Бодрова[1], Э.А.Пастухов[1], А.В.Фетисов[1], Л.А.Овчинникова[1], Р.Г.Захаров[1], Т.Ф.Григорьева[2], П.Ю.Астахов[1], Э.Ю. Гойда[1]

[1]Институт металлургии УО РАН, г.Екатеринбург
[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск
e-mail: admin@imet.mplik.ru

При получении литых композиционных материалов Cu-Nb-NbC важным фактором является дисперсность частиц Nb и NbC, замешиваемых в расплав меди. Измельчение порошков Nb фракции ≥250мкм было проведено нами на высокоэнергетических шаровых мельницах АГО-2С и Pulverisette-4 со степенью нагружения 60 и 20 q. Размер частиц определен на анализаторе DelsaNanoC. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен на дифрактометрах ДРОН-2 и D8 ADVANCE (Brucer AXS). РФЭС-спектры получены на спектрометрическом комплексе Multiprob (Omicron).

Показано, что даже при максимальных нагружениях не удается измельчить частицы Nb до субмикро- и наноразмеров - основная масса порошка обкатывается в крупные гранулы. Желаемые результаты измельчения достигаются только при совместном размоле Nb с чистым графитом (10 мас.%). После диспергирования при ускорении 60 q в течение 5 мин. на гистограмме размеров частиц основная часть имеет средний размер 200 нм, меньшая - 4 мкм.

На дифрактограмме смеси все линии сильно уширены и относятся к металлическому Nb. Можно предположить, что во время механоактивации происходит науглероживание открытых поверхностей частиц Nb с образованием рентгеноаморфных поверхностных слоев углерода и карбидной фазы, что и придает порошку повышенную хрупкость.

Для подтверждения данного предположения был проведен РФА выделенной наноразмерной фракции смеси, а также анализ РФЭС-спектров поверхностных слоев частиц. На дифрактограмме дисперсной фракции смеси, кроме линии Nb, наблюдается сильно размытое гало с максимумом, характерным для NbC_{1-x}, рефлексы графита по-прежнему отсутствуют. В результате сравнительного анализа спектров РФЭС на поверхности частиц зафиксированы другие фазы: Nb_2O_5 и графит. Мы предположили, что Nb_2O_5 является результатом окисления Nb длительной экспозиции порошка на открытом воздухе. Для того, чтобы выявить фазы, скрытые за поверхностной оксидной пленкой, было проведено травление поверхности образца ионной пушкой (Ar^+) на глубину 15–20 нм. Съемка РФЭС-спектров, проведенная после травления, показала, что в глубине частиц образца действительно содержится некоторое количество карбидной фазы, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Таким образом, в работе был получен новый упрочняющий компонент со слоистой структурой для композионного сплава Cu-Nb-C: частицы ниобия покрытые наноразмерными слоями NbC и графита.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Урал-М» и при финансовой поддержке интеграционного проекта ФНИ УрО и СО РАН

МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_{2-X}Gd_XO_3$:Eu

А.С. Ванецев, И.Г. Чувашова, О.М. Гайтко, М.Н. Солдатов, Ю.Д.Третьяков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва
e-mail: vanetsev@gmail.com

Создание ряда высокотехнологичных устройств (плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией, высокоэффективных источников света нового поколения, термолюминесцентных дозиметров и т.д.) предъявляет строгие требования к функциональным характеристикам используемых при этом люминесцентных материалов, включая высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания. Одними из самых перспективных и широко исследуемых люминесцентных материалов-источников красного света, отвечающих вышеперечисленным требованиям, являются активированные ионами Eu^{3+} порошки твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния ($Y_{2-x}Gd_xO_3$:Eu). Следует отметить, что люминесцентные характеристики данного материала определяются прежде всего однородностью распределения допирующего иона в матрице; степенью ее кристалличности и микроморфологией конечного порошка.

Основной целью предлагаемой работы являлось создание простого в технологической реализации и экономичного метода синтеза монодисперсных порошков люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксидов иттрия и гадолиния, допированных ионами Eu^{3+} ($Y_{2-x}Gd_xO_3$:Eu, где x = 0 – 2), с контролируемой микроструктурой и высокой интенсивностью люминесценции.

В результате выполнения работы была создана методика микроволнового синтеза монодисперсных порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3$:Eu (x = 0 – 2) с частицами заданного размера с использованием методики медленного гидролиза в присутствии мочевины с последующим высокотемпературным отжигом. Был определен характер влияния условий синтеза, включая концентрацию исходного раствора, скорость охлаждения, температуру и продолжительность высокотемпературного отжига, на параметры распределения частиц получаемых порошков по размерам и интенсивность их люминесценции. Была выявлена зависимость относительной интенсивности люминесценции синтезированных порошков $Y_{2-x}Gd_xO_3$:Eu от степени замещения (***x***).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-01067-а).

ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ $YV_{1-X}P_XO_4$:Eu

О.М. Гайтко, А.С. Ванецев, И.Г. Чувашова, М.Н. Солдатов, Ю.Д. Третьяков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва
e-mail: vanetsev@gmail.com

В последние годы для создания плазменных панелей, дисплеев с автоэлектронной эмиссией и т.д. все более насущной становится потребность в нанодисперсных порошках люминесцентных материалов с высокой морфологической однородностью и высокой эффективностью люминесценции в нужном диапазоне длин волн. Одним из наиболее перспективных и универсальных методов синтеза нанокристаллических материалов является гидротермально-микроволновая обработка, которая позволяет направленно изменять фазовый состав и морфологию продуктов синтеза, улучшая их свойства.

В связи с этим основной целью работы являлась разработка методики гидротермально-микроволнового синтеза нанокристаллических порошков однофазных твердых растворов состава $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu (x = 0 – 1), характеризующихся низкой степенью агрегированности и интенсивной люминесценцией при возбуждении УФ-излучением, путем кристаллизации свежеосажденных гелей.

В результате выполнения работы была создана методика гидротермально-микроволнового синтеза нанопорошков состава $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu, позволяющая существенно сократить продолжительность и снизить температуру процесса, получая при этом высокодисперсные продукты с узким распределением частиц по размерам. Было показано, что микроморфология синтезированных твердых растворов состава $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu существенно зависит от их состава, причем по мере увеличения значения x происходит увеличение размеров частиц и степени их агрегированности. Также были исследованы люминесцентные характеристики нанопорошков состава $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu и показано, что с увеличением **x** в пределах от 0 до 0.6 происходит линейное уменьшение приведенной интенсивности люминесценции, а дальнейшее увеличение степени замещения не оказывает влияния на люминесцентные характеристики синтезируемых нанопорошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 09-03-01067-а).

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

С.А. Воропаев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г.Москва,
e-mail: svoropaev@rambler.ru

Проблема создания наноструктур с заданными свойствами и контролируемыми размерами входит в число важнейших проблем. Ее решение революционизирует электронику, материаловедение, механику, химию, медицину и биологию. Одним из новых перспективных методов синтеза наноматериалов, в первую очередь углеродных наноструктур, является гидродинамическая кавитация, при которой происходит эффективная концентрация энергии одновременно с физическими и химическими преобразованиями вещества. Работы, проведенные в ГЕОХИ РАН под руководством академика Галимова Э.М., теоретически и экспериментально доказали, что температура и давление при сжатии кавитационной полости в углеродосодержащей жидкости могут достигать значений из области термодинамической стабильности алмаза (давление 70 – 100 кбар, температура 1300-14 500 С). Пиролиз углеродосодержащего газа в кавитационном пузыре при подходящих условиях сжатия, помимо образования наноалмазов, может также приводить к созданию кусков графена и формированию из них нанотрубок и других углеродных наноструктур.

Для исследования возможностей гидродинамической кавитации как метода синтеза, совместно с группой проф. В.Н. Скоробогатского, МГТУ им. Н.Э.Баумана, была разработана оригинальная лабораторная установка. В ней был проведен ряд успешных экспериментов с использованием бензола и пентана в ходе которых были получены микро- и нанокристаллы алмазной фазы с осажденными на их поверхности углеродными наноструктурами. Полученные показания датчиков давления позволили оценить поля скоростей и давления потоков рабочей жидкости внутри установки. В созданной теоретической модели динамики одиночного кавитационного пузыря учтены, не рассматривавшиеся до сих пор в полной мере, явления тепло- и массо-обмена, диффузии и термической диссоциации молекул растворенного газа. Показано решающее значение термической диссоциации для достижения области значений термодинамических величин (давление, температура), при которых стабильна алмазная фаза. Совместно с группой проф. А.М. Кривцова, ИПМаш РАН, проведено численное моделирование процесса образования твердой фазы методом молекулярной динамики, оценен вид потенциалов взаимодействия возникающих в кавитационной полости кластеров углерода.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

А.И. Гаврилов[1], А.Д. Алексашкин, И.А. Радионов[2], И.А. Зверева[2], Б.Р.Чурагулов[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г.Санкт-Петербург

e-mail: gavrilov@inorg.chem.msu.ru

Производство водорода является одним из основных направлений развития будущих альтернативных энергетических систем, способных обеспечить чистой и доступной энергией. Преобразование солнечной энергии в водород в процессе фоторазложения воды при помощи полупроводниковых материалов является одной из самых перспективных технологий получения водорода. В настоящее время большое развитие получили порошковые фотокаталитические системы, преимущества которых по сравнению с полноценными фотоэлектрохимическими ячейками являются простота сборки и их малая стоимость. В связи с этим, целью данной работы являлось получение наноструктур на основе диоксида титана и их исследование полученных в реакциях фоторазложения воды.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), гидротермальной обработкой аморфного геля $TiO_2 \cdot nH_2O$ в воде (T=250°C, t=6 ч) была получена метастабильная модификация TiO_2 – анатаз (образец HT-1). Размеры полученных частиц по данным РФА составляют 27 нм, а по данным просвечивающей электронной микроскопии - 35 нм. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), образец HT-1 представляет собой достаточно слабо сросшиеся агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц анатаза.

По данным РЭМ в результате гидротермального синтеза в щелочном растворе (T=250°C, t=6 ч) наблюдается образование наностержней (образец HT-2). Образующиеся наностержни характеризуются следующими размерами: ширина ~ 50 – 300 нм, длина ~ 0,5 – 15 μм. По данным РФА образец HT-2 представляет собой титанат натрия состава $Na_2Ti_3O_7$.

Величина ширины запрещенной зоны полученных образцов, вычисленная из спектров диффузионного отражения по формуле Кубелки-Мунка, составляла – 3.3 эВ и – 3.7 эВ для образцов HT-1 и HT-2 соответственно. Площадь поверхности полученных образцов – 55 $м^2$/г для HT-1 и 30 $м^2$/г для HT-2.

Эксперимент по фотокаталитическому разложению воды проводился в вертикальном реакторе, в качестве образца сравнения использовался TiO_2 P25 Degussa. Скорость выделения водорода составила ~ 14, 36 и 10 мкл/мин*г для образцов HT-1, HT-2 и TiO_2 P25 соответственно. Наилучший результат образца HT-2 связан с его слоистой кристаллической структурой, позволяющей носителям заряда, сгенерированным в результате облучения, выходить на поверхность частиц, тем самым не рекомбинировать друг с другом, а участвовать в реакциях разложения воды.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В СИСТЕМЕ НАНОДИСПЕРСИЙ BN – NaN_3

П.А.Витязь, Л.М.Гамеза, Я.В.Антонович, Е.И.Мосунов, Л.С.Унярха

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь
e-mail: lgameza@tut.by

В настоящее время для обработки металлов резанием применяется композиционный сверхтвердый материал на основе порошков кубического нитрида бора с размером зерен менее 1 мкм.

В данной работе представлены результаты исследований процессов получения наноразмерных порошков кубического нитрида бора в системе BN-NaN_3 с использованием нанодисперсного графитоподобного нитрида бора.

В качестве катализатора-растворителя использовался азид натрия (NaN_3), обеспечивавший дополнительное содержание азота в системе в количестве 6,0 мас. %.

В эксперименте для синтеза использовался аппарат высокого давления типа «наковальня с лункой». В качестве среды, передающей давление, применяли «литографский камень» внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с внутренним диаметром 10,0 мм. Градуировка аппарата по давлению осуществлялась по фазовым переходам в Bi (2,55 ГПа), Tl (3,67 ГПа), PbSe (4,23 ГПа) и Ba (5,5 ГПа), а градуировка по мощности – с помощью Pt-Pt/Rh (10%) термопары. Структура использованного в эксперименте графитоподобного нитрид бора представлена на рис. 1. На рис. 2 представлены кинетические зависимости выхода порошков кубического нитрида бора, полученных при давлении 5,0 ГПа в интервале температур 1600 – 1850 К.

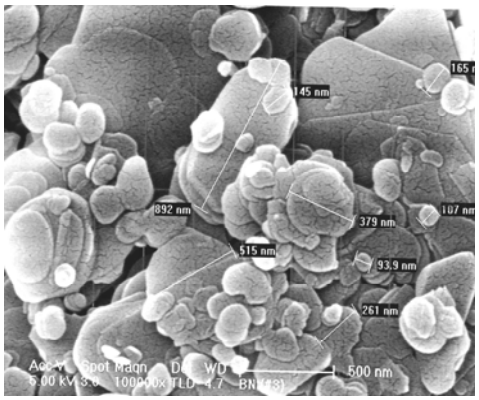


Рис. 1. Структура частиц графитоподобного нитрида бора, использованного для синтеза порошка кубического нитрида бора

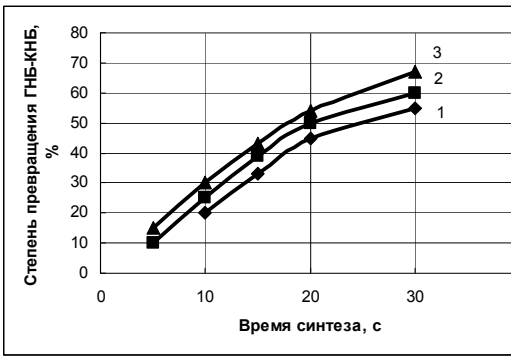


Рис. 2. Степень превращения графитоподобного нитрида бора в кубический при давлении 5,0 ГПа и температурах синтеза: 1 - 1650 К, 2 – 1750 К, 3 – 1850 К

В результате экспериментов впервые в системе BN-NaN_3 получены порошки кубического нитрида бора светло-желтой окраски с размерами частиц 0,03 -1,0 мкм.

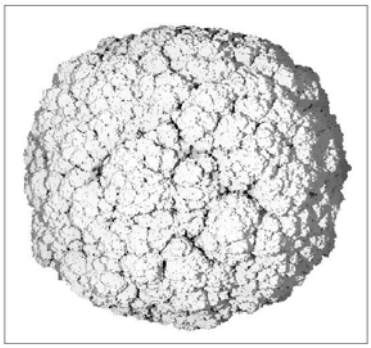
МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТРЕХМЕРНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ

А.Г. Гнедовец

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва, e-mail: agg@imet.ac.ru

Благодаря чрезвычайно развитой поверхности наноструктурированные материалы используются в современных технологиях в качестве катализаторов, сенсоров, биомедицинских и оптических элементов и др. Помимо размерных эффектов необычные физико-химические свойства наноматериалов связаны также с формой и морфологией составляющих их структурных элементов.

В ряде экспериментов [1-4] по физическому осаждению пара, импульсному лазерному осаждению, в плазменных установках и в токамаках обнаружено образование наночастиц и нанопокрытий из углерода, кремния, железа и других материалов с характерным дендритным (столбчатым) строением – фрактальной структурой типа «цветной капусты».



а

б

Рис. 1. Модельные фрактальные наноструктуры с морфологией «цветной капусты»: *а* – наночастица диаметра 512*a*; *б* – фрагмент поверхности покрытия с толщиной 384*a* на участке подложки 512×512a^2 (*a* – постоянная решетки).

В данной работе приводятся результаты моделирования решеточным кинетическим методом Монте-Карло процессов роста наночастиц в газовой фазе и формирования наноструктурированных покрытий при осаждении атомарного потока на подложку в атмосфере буферного газа. Метод основан на последовательном описании движения отдельных осаждаемых атомов и прилипания их к поверхности. Проведен анализ параметров процесса осаждения, благоприятствующих формированию трехмерных фрактальных структур. Показано, что образование развитого рельефа обусловлено «теневым эффектом» – экранированием осаждаемого атомарного потока уже образованными элементами поверхности. В результате проведения компьютерных расчетов получена достаточно наглядная аналогия модельных и наблюдаемых в реальном физическом эксперименте фрактальных наноструктур (рис. 1).

Литература:

[1] Garscadden A., et al. Plasma Sources Sci. Technol., 1994, v.3, p.239-245.
[2] Riabinina D., Irissou E., et al. J. Appl. Phys., 2010, v. 108, 034322.
[3] Будаев В.П., Химченко Л.Н. ЖЭТФ, 2007, т. 131, вып. 4, с. 711-728.
[4] Мартыненко Ю.В., Нагель М.Ю. Российские нанотехнологии, 2009, №9, с.59.

ЛАЗЕРНОИНДУЦИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.И. Попечиц, Д.В.Щегрикович

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко при Белорусском государственном университете, г.Минск, Беларусь, e-mail:kozadaeff@mail.ru

Рост объемов промышленного использования металлсодержащих наноструктурированных материалов требует дальнейшего развития методов их синтеза. С этой точки зрения весьма целесообразным видится применение методики лазерного синтеза металлических нанообъектов, ввиду относительной дешевизны и простоты промышленной реализации этого процесса.

Во время воздействия лазерного излучения высокой плотности мощности (108-1010 Вт/см2) на поверхность металлических мишеней образуются двухфазные плазменные потоки, содержащие мелкодисперсную фазу материала мишени. Как это было показано в ряде экспериментальных работ авторов настоящей статьи, наиболее вероятным механизмом формирования жидкокапельной фазы материала мишени является конденсация из паров эрозионного плазменного факела.

В данном эксперименте использовались мишени из цинка, меди, свинца, серебра и никеля. Данные металлы имеют существенные различия в таких теплофизических характеристиках, как температура плавления и кипения, удельная теплота испарения и т.д. Это позволяет на качественном уровне понять основные закономерности процессов лазерного синтеза наночастиц в целом для металлов. Вторым варьируемым параметром эксперимента являлся уровень шероховатости мишени. Для эксперимента были изготовлены мишени различных градаций шероховатости со средними поперечными размерами неровностей в виде продольных царапин от 3-10 до 50–100 мкм.

Проведенные эксперименты показали, что в среднем образующиеся частицы более тугоплавких металлов (медь, серебро, никель) имеют меньшие размеры (~30-50 нм) по сравнению с менее тугоплавкими свинцом и цинком (~80-140 нм). Для всех исследованных случаев размеры частиц лежат в нанометровом диапазоне ~100нм, что делает данный режим лазерного воздействия удобным для формирования металлических нанообъектов.

При воздействии импульсного лазерного излучения высокой плотности мощности на металлические мишени было установлено, что резкие неровности поверхности мишени ~50–100 мкм значительно увеличивают выброс конденсированной фазы металлов по сравнению с более гладким рельефом при прочих равных условиях. Этот эффект можно объяснить увеличением у шероховатых мишеней эффективной площади взаимодействия, а также присутствием большого количества центров газообразования по сравнению с более гладкими аналогами.

Эксперименты по оценке эффективности образования наноразмерной конденсированной фазы металлов для случая многократного лазерного воздействия без изменения локализации пятна обнаружили эффект сглаживания исходного рельефа поверхности мишени, что, в итоге, приводит к ухудшению условий для формирования конденсированной фазы металлов. Независимо от начальной шероховатости (размеры неровностей до 100 мкм) поверхности после 4-5 импульсов воздействующего излучения условия для образования конденсированной фазы материала мишени мало отличаются от эрозии гладких мишеней (со средними размерами неровностей ~3 мкм).

МАГНИТОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ВЫЧОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Co-P С АМОРФНЫМИ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

О.А. Гончарова[1], С.В. Комогорцев[1,2], Л.А. Чеканова[2], Е.А. Денисова[2], Р.С. Исхаков[1,2]

[1]Сибирский государственный технологический университет, г.Красноярск
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г.Красноярск
e-mail: rauf@iph.krasn.ru

Высокодисперсные порошки сплава Co-P (с размерами частиц от 0,1 до 3 мкм), исследуемые в данной работе, получены методом химического осаждения. Эти порошки исследовались ранее в работах [1-3], где представлены предварительные результаты их структурной и магнитной характеризации. Информация о структуре, полученная методом рентгеновской дифракции, оказалась не однозначной. Так, на рентгеновских дифрактограммах порошков при содержании фосфора $c < 5$ ат. % фиксируются рефлексы ГПУ фазы, при содержании фосфора $c > 12$ ат. % наблюдается только характерное для аморфной фазы гало. В промежуточной области концентраций на дифрактограммах наблюдаются сильно уширенные рефлексы. Дифрактограммы такого рода являются следствием нанокристаллического состояния порошков и не позволяют однозначно судить о фазовом составе. Исследования спектров ЯМР на данных порошках показали, что частицы порошка содержат атомы Co с ГЦК ближайшим окружением [1]. Таким образом, фазовый состав порошков качественно может быть охарактеризован как α-Co-P (ГПУ) + β-Co-P (ГЦК) + аморфный Co-P. Одним из методов количественной оценки фазового состава в неоднородных сплавах является метод магнитофазового анализа, состоящий в анализе интегральной намагниченности, представляющей собой сумму намагниченностей отдельных фаз с учетом их весовых долей.

Задачей данной работы является количественная оценка фазового состава высокодисперсных порошков Co-P с размерами частиц от 0,1 до 3 мкм в области концентраций фосфора от 0 до 18 ат. % с помощью магнитофазового анализа.

На основе данных измерений температурной зависимости намагниченности, а также приближения намагниченности к насыщению проведена количественная оценка фазового состава. Показано, что с ростом содержания фосфора от 0 до 18 ат. % в исследуемых сплавах происходит изменение фазового состава в последовательности α-Co-P →(α-Co-P + β-Co-P + аморфный Co-P) → аморфный Co-P. Характерные концентрации фазовых превращений зависят от размеров частиц. Для порошков сплавов Co-P с размерами частиц от 0,1 до 3 мкм в области концентраций фосфора от 0 до 18 ат. % построены фазовые диаграммы в координатах состав – размер частиц. Особенности фазовой диаграммы интерпретируются как следствие нанокристаллического состояния частиц Co-P порошка.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

[1] Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Денисова Е.А. // ФТТ (1999) Т.41, С.464-467.

[2] Чеканова Л.А., Исхаков Р.С., Денисова Е.А. // Материаловедение (2001) №10, С.30-34.

[3] Chekanova L.A., Denisova E.A., Iskhakov R.S. // Transactions on Magnetics (1997) Vol. 33. N 5, P. 3730-3732.

ЦИТОТОКСИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЛЮОРОФОРОВ С ИОНАМИ Er/Yb ОЦЕНЕНЫЙ ПО ИХ ВЛИЯНИЮ НА ЦИТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРОФИЛЬНЫХ ГРАНУЛОЦИТОВ

Е. Н. Горшкова, С. Н. Плескова, Э. Р.Михеева

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород

e.n.gorshkova@gmail.com, pleskova@mail.ru, biomikheeva@gmail.com

В связи с проявлением активного интереса к сфере нанотехнологий появилось множество научных работ, направленных на изучение новых видов наноразмерных флюорофоров для биологических и медицинских задач. Одним из таких перспективных материалов являются наночастицы на основе ионов Er и Yb. Однако прежде чем использовать его в живых системах, в особенности в системах *in vivo,* необходимо определить степень их токсического влияния. В качестве объекта исследований были выбраны нейтрофильные гранулоциты – один из важнейших факторов естественной клеточной резистентности организма.

Нейтрофильные гранулоциты выделяли из крови здоровых доноров на двойном градиенте фиколла-урографина. Оценку функционального состояния нейтрофилов проводили цитохимическими методами при помощи лизосомально-катионного теста (ЛКТ), реакции восстановления нитросинего тетразолия (НСТ), реакций на щелочную (ЩФ) и кислую (КФ) фосфатазы, а также проводили фотометрический анализ количества миелопероксидазы до и после взаимодействия нейтрофилов с исследуемым наноразмерным флюорофором. Цитохимическое исследование лизосомально-катионных белков показало, что после инкубации с частицами Er/Yb по сравнению с контролем наблюдается снижение среднего цитохимического коэффициента (СЦК) от 1,37 ± 0,7 до 0,85 ± 0,6 ($p<0,05$) для концентрации Er/Yb $1\cdot10^{-4}$мМ, 0,83 ± 0,6 ($p<0,05$) для концентрации Er/Yb $1\cdot10^{-3}$ мМ. Изучение метаболической активности нейтрофилов с помощью спонтанного НСТ-теста показало, что происходит статистически значимое ($p<0,05$) снижение эффективности протекания реакции восстановления НСТ от 12,8 ± 0,9% в контроле до 9,0 ± 1,8% и 8,8 ± 2,0% при добавлении наночастиц Er/Yb в концентрациях $1\cdot10^{-4}$мМ и $1\cdot10^{-3}$мМ соответственно. При проведении стимулированного зимозаном НСТ-теста наблюдали снижение этих значений с 40,5 ± 12,4% до 22,0 ± 2,3% и 21,5 ± 3,5% соответственно. При исследовании активности КФ и ЩФ исследуемых нейтрофилов до и после взаимодействия с нанопорошком с флюоресцирующими центрами Er/Yb наблюдалось снижение активности обоих ферментов. В контроле данный показатель составил для КФ 0,47±0,18 и для ЩФ 0,54±0,23. Значение СЦК для КФ при концентрации вносимого флуорофора $1\cdot10^{-4}$мМ мМ и $1\cdot10^{-3}$ мМ снижалось до 0,38±0,17 и 0,32±0,12 соответственно; для ЩФ 0,38±0,1 и 0,12±0,06 соответственно. При оценке количества миелопероксидазы наблюдали обратный эффект: при внесении исследуемого флюорофора количество выделяемого клеткой фермента увеличивалось, о чем свидетельствуют показатели оптической плотности раствора, содержащего фермент. В контроле он составил 0,087±0,015, а при внесении нанопорошка в концентрации $1\cdot10^{-4}$мМ – 0,126±0,48; в концентрации $1\cdot10^{-3}$ мМ – 0,174±0,74. Данный эффект может быть вызван активацией окислительных систем нейтрофилов под воздействием исследуемого наноматериала.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ПОЛИТИТОНОТОВ КАЛИЯ

В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, О.С. Телегина,

Е.В. Колоколова, С.А. Егорова, К.Д. Иващенко

Саратовский государственный технический университет, г.Саратов
e-mail: vgoff@rambler.ru

Несомненный интерес представляют керамические материалы, имеющие слоистую (тактоидную) структуру, благодаря которой в них легко протекает процесс легирования (интеркалирования) металлами переходной группы. Одним из таких материалов является полититанат калия (ПТК), недавно синтезированный и находящий применение в ряде прикладных областей науки и техники. Электрофизические свойства наноматериалов на основе ПТК зависят как от легирующего элемента, так и от его количества. Легирование изменяет электрофизические свойства керамики, варьируя их от электронных проводников и полупроводников до ионных проводников. Это позволяет программировать свойства получаемых керамик, т.е. создавать материалы для определенных приложений в приборостроении, в микроэлектронике и в энергетике.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию электрофизических свойств ПТК легированных серебром, медью, никелем. Цель исследования является поиск новых керамических материалов обладающих проводимостью по протонам и ионам калия, серебра, меди, никелеля.

Полититанат калия, синтезировали в расплаве солей при обработке порошка оксида титана в солевом расплаве состоящем из KOH и KNO_3. Синтезированный полититанат калия представлял собой аморфное вещество, с мольным отношением TiO_2:K_2O = 4,2. Полученный таким способом материал имел слоистую структуру, которая способствовала внедрению металлов переходной группы в межслойные пространства полититаната.

Процесс легирования проводили в водной среде, в которой в избытке присутствовала соль легирующего металла. Синтезированный полититанат калия, промывали, сушили при температуре 60°C, измельчали с помощью агатовой ступки или в шаровой мельнице.

Химический и фазовый состав полученных образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL30ESEM, оснащенного, устройством для локального рентгеновского микроанализа EDAX Pegasus, и рентгеновского дифрактометра Philips X'Pert-MPD.

Исследование электрофизических свойств проводили на прессованных таблетках – конденсаторах. Частотные зависимости комплексного сопротивления-импеданса получали с помощью импедансметров Z350 и Solartron 1260. По измеренным Z' и Z" определяли действительную ε' и мнимую ε" составляющие диэлектрической проницаемости, комплексную удельную проводимость σ* и тангенс диэлектрических потерь *tgδ*.

Из полученных зависимостей определены ионная проводимость 10^{-1}…10^{-3} См/м, электронная проводимость менее~10^{-5}…10^{-7} См/м. Низкая проводимость по постоянному току и высокая ионная проводимость могут служить доводом в пользу применения синтезированных материалов в конденсаторах-ионисторах и в других накопительных устройствах.

ДИНАМИКА РОСТА НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТ-ГИДРАТА КАЛЬЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

А.М. Гурьянов[1], В.М. Лебедев[2], В.Т. Лебедев[2]

[1]Самарский государственный архитектурно-строительный университет, г.Самара, [2]Петербургский институт ядерной физики, г.Санкт-Петербург
e-mail:gurjanov@sgasu.smr.ru

В ходе гидратации безводные минеральные составляющие цементного клинкера превращаются в соответствующие кристаллогидраты. Преобладание в портландцементном клинкере соединений CaO и SiO_2 приводит к тому, что в процессе гидратации определяющее значение имеют образующиеся частицы силикат-гидрата кальция (C-S-H). Это обширный класс соединений переменного состава, отвечающих условной формуле xCaO*ySiO$_2$*zH$_2$O, где x,y и z – молярные доли, при основности C/S=0,5÷3,0. В результате твердения цемента образуется сложный гелеобразный каркас из наночастиц. При этом содержание различных гидратных новообразований меняется, а характерный масштаб структур переходит с наноуровня (гелевая структура гидратных новообразований) на микроуровень, соответствующий размеру цементных частиц. Скорость и степень гидратации влияют на свойства формируемого цементного камня. Рассмотрение структурных изменений, происходящих на наноуровне, является важным условием понимания процесса гидратации.

На дифрактометре «Мембрана-2», установленном на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики, методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовалась *in situ* динамика изменений структуры образцов гидратированного бездобавочного портландцемента в зависимости от времени (до 28 суток). Длина волны нейтронов λ = 0,3 nm при ширине линии $\Delta\lambda/\lambda$ = 0,3. Диапазон передаваемых импульсов $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ от 0,03 nm^{-1} до 0,8 nm^{-1}. Рассеянные на образцах нейтроны регистрировались 41-канальным ^{3}He-детектором в интервале углов $-2° \leq \theta \leq +2°$.

Для системы идентичных рассеивающих объектов экспериментально определяемая интенсивность рассеяния представляет собой усредненную по всем направлениям интенсивность рассеяния одной частицей и в борновском приближении является Фурье-образом рассеивающей структуры, что позволяет определить ряд структурных характеристик рассеивающих объектов.

Сечения рассеяния $\sigma(q)$, отнесенные к единице объема исследуемого вещества и к единичному телесному углу, как функции переданного нейтронного импульса q, получались из экспериментальных спектров малоуглового рассеяния с учетом фона и вклада прошедшего через образец пучка без взаимодействия с ним (трансмиссии) при нормировке данных на интенсивности рассеяния для стандартного образца с известным сечением (1 мм H_2O). Фурье-преобразованием (пакет ATSAS) из полученных экспериментальных данных для сечений рассеяния нейтронов восстанавливались корреляционные функции $G(R)$ распределения рассеивающих объектов в приближении однородных сфер в диапазоне радиусов 0÷100 нм. В работе прослеживается динамика изменений во времени корреляционных функций рассеивающих объектов. Получены количественные характеристики роста наночастиц силикат-гидрата кальция (C-S-H) в цементе в процессе гидратации.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ В СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ

А.В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г.Москва
e-mail: oleduff@mail.ru

Эффективно протекающая в электрофосфоресцентных люминофорах интеркомбинационная конверсия синглетно-возбужденных состояний в триплетные состояния обусловлена наличием сильного спин-орбитального взаимодействия и смешивания этих состояний. В результате снимается запрет по спину и наблюдается переход из триплетного состояния в основное с испусканием кванта света. К настоящему времени синтезировано и изучено большое число органических материалов с фосфоресцентными свойствами и на их основе создано множество органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД). По-прежнему не решена задача получения эффективных ОСИД с длительным сроком службы. В настоящей работе представлены результат исследования электролюминесцентных свойств высокоэффективных многослойных ОСИД, у которых в органических светоэмиссионных слоях в качестве светоизлучающих центров используются молекулы комплексов иридия. Разработанная структура ОСИД, включающая семь функциональных органических слоев, показана ниже.

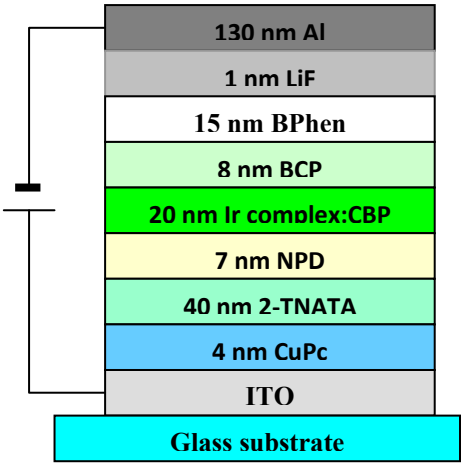


Рис. 1

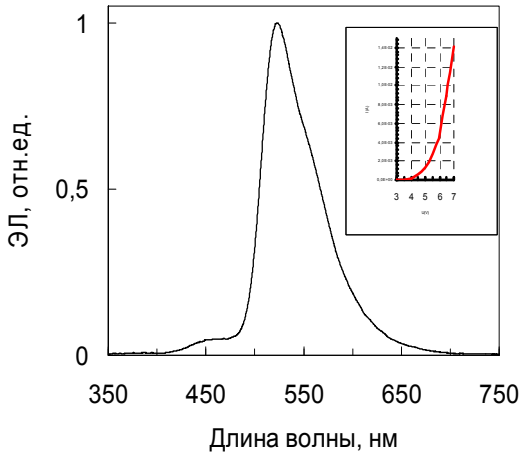


Рис 2

В целом светодиодная структура имела следующий состав: ITO/ фталоцианин меди (II)/4,4′,4″-tris[2-нафтил(фенил)амино]трифениламин/,N'-дифенилl-N-N'бис(1-нафтил-фенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин/ бис(2-фенилпиридин) иридий(III) ацетилацетонат/ 3-(дифенил-4-ил)-4-фенил-5-(4-тетр-бутилфенил)-1,2,4-триазол/2,9-диметил-4,7дифенил-1,10-фенантролин/4,7-дифенил-1,10-фенантролин/LiF/Al.

Разработанный нами ОСИД, включающий светоизлучающий комплекс иридия (III), а в качестве функциональных слоев - перечисленные выше материалы, имеет высокое значение светоотдачи (40 лм/Вт) и низкое пороговое напряжение (3.5 В).

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3

Е.А. Дробаха, Г.С. Дробаха, К.А.Солнцев, Л.И. Шворнева, С.В.Куцев

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

e-mail: drobakhaea@gmail.com; drgr81@mail.ru

Композитные нанопорошки ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3 были синтезированы суспензионным способом из исходной суспензии на основе бемита с S уд.~300 $м^2$/г (твердая фаза) и растворов солей Ce и Zr и мальтозы-М (дисперсионная среда) с последующей термообработкой (ТО) полученной суспензии. Установлено, что присутствие М- $C_{12}H_{22}O_{11}$, как хелатного агента, шаблонного материала и выгорающей добавки способствует: повышению дисперсности порошков предположительно за счет промежуточного комплексообразования; первоначальной кристаллизации метастабильных фаз твердых растворов на основе решетки тетрагонального ZrO_2 общей формулы $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$; сохранению высокой удельной поверхности порошков до температуры 1000°С (см. Таблица1). Проведены исследования мофологии порошков, сравнительные испытания в реакции окисления СО кислородом на лабораторной проточной установке в модельных газовых смесях и исследования термостабильности порошков в интервале температур 500 - 1000 °С. Показана тенденция увеличения собственной каталитической активности с повышением степени закристаллизованности порошков $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$-γ-Al_2O_3 и образованием твердого раствора близкого по составу ~$Zr_{0,5}Ce_{0.5}O_2$-γ- Al_2O_3. Результаты работы могут быть использованы для получения наноструктурных материалов и покрытий блочных катализаторов очистки газов.

№ обр.	Предшественники в суспензии		S уд., $м^2$/г после ТО при температурах:			Результаты РФА (по базе данных «2003 JCPDS – ICDD») порошков после ТО при температурах:		
	ZrO_2	CeO_2	550 °С	800 °С	1000 °С	550 °С	800 °С	1000 °С
1	порошок ZrO_2	$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$	120	60	30	ZrO_2[37-1484], CeO_2[65-5923]		
2	$ZrO(NO_3)_2$•$2H_2O$	$Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$	130	70	50	~$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, [28-0271] ~($Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$) [38-1437]	~$Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$ [38-1437] ~($Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$) [28-0271]	~$Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$ [38-1437] ~$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ [28-0271]
3 -М	$ZrO(NO_3)_2$•$2H_2O$, $Ce(NO_3)_3$•$6H_2O$, мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$		145	75	60	~$Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$[38-1437]		~ $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ [38-1439] ~($Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$) [38-1437]
4 -М	порошок $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$, получен с исп. мальтозы $C_{12}H_{22}O_{11}$		120	65	55	~$Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ [38-1436]		

Таблица 1. Результаты анализа БЭТ и РФА порошков мольного состава CeO2 : ZrO2 : Al2O3=1:1:4 при температуре 550,800 и 1000оС.

Работа выполнена при поддержке: Программы президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» в 2009-2010гг.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, ЛЕГИРОВАННЫХ Ni

А.С.Доценко, С.Г.Дорофеев, К.О.Знаменков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

e-mail: annadotsenko@list.ru

Полупроводниковые нанокристаллы широко исследуются в настоящее время из-за необычных, не наблюдающихся в объемных полупроводниках, свойств. Легированные квантовые точки (КТ) вызывают особенный интерес, т.к. добавление в состав КТ примесей различных металлов позволяет получать КТ с требуемыми свойствами (оптическими, электрическими, магнитными). Сильное влияние, которое оказывает примесь Ni на оптические свойства объемного полупроводника CdSe, позволяет предположить, что и в КТ CdSe влияние никеля будет проявляться в значительной степени.

Коллоидные КТ CdSe, легированные Ni, могут быть получены добавлением прекурсора Ni в реакционную массу. В качестве прекурсора Ni использовали дипентилдитиокарбамат, олеат и пеларгонат Ni, в качестве стабилизатора – олеиновую и пеларгоновую кислоты. Вывод о влиянии примеси Ni на оптические свойства КТ CdSe и их форму сделали на основе результатов люминесцентной спектроскопии, спектроскопии поглощения и просвечивающей электронной микроскопии, состав КТ установили атомно-эмиссионным методом.

Более чистые образцы, содержащие только Cd, S и Ni, могут быть получены при использовании в качестве прекурсоров олеатов и пеларгонатов Cd и Ni. При этом скорость роста и интенсивность люминесценции полученных КТ в случае пеларгонатов существенно больше, чем в случае олеатов. Кроме того, если КТ, полученные из олеатов, - сферические или тетраподные (в зависимости от условий синтеза), то при синтезе из пеларгонатов получаются КТ, имеющие форму палочек.

Влияние примеси Ni на оптические свойства КТ CdSe заключается в следующем: введение примеси Ni приводит к подавлению экситонного пика и образованию широкого пика люминесценции в области меньших энергий.

При использовании в качестве прекурсора Ni дипентилдитиокарбамата Ni в состав КТ входит около 1% примеси Ni, при этом содержание серы значительно превосходит содержание селена, в случае олеата или пеларгоната Ni содержание Ni – немногим больше 1%.

Следует также отметить, что добавлением примеси Ni можно смещать положение пика люминесценции по сравнению с нелегированными КТ CdSe при незначительном уменьшении интенсивности люминесценции в то время, как нахождение атомов Ni на поверхности нанокристалла или в слое стабилизатора сильно уменьшает интенсивность люминесценции.

КОЛИЧЕСТВО ПОЛИМОРФОВ И ТИПЫ НАНОСТРУКТУР НИТРИДА УГЛЕРОДА C_3N_4

И. В. ДУДЕНКОВ

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва
e-mail: dudenkov@imet.ac.ru

В ранних работах, предсказывавших сверхтвердость C_3N_4 и спровоцировавших целую лавину публикаций, не учитывалась элементарная химическая логика. Во-первых, связи C-N малополярны по сравнению с существенно ионными Si-N в Si_3N_4 и C гораздо меньше, чем Si, что приводит к стереохимической активности неподеленных пар электронов при азоте (пример – уротропин $(CH_2)_6N_4$), которой нет в Si_3N_4, где азот всегда плоский. Во-вторых, координированный азотом углерод предпочитает меньшие, чем более крупный Si, координационные числа – 3 (в гуанидине, меламине, мелеме) и даже 2 (как половина атомов C в не склонном к тримеризации $(H_2N)_2CNCN$). В-третьих, на единицу площади сечения C_3N_4 приходится намного меньше связей, чем в алмазе, и каждая из этих C-N связи слабее, чем C-C. Как следствие этого, структуры соединений в системах C-N и Si-N должны быть резко различными, однако проблески понимания этого присутствуют лишь в единичных работах – среди авторов статей преобладают специалисты по физике твердого тела, а их, похоже, просто не учили органической химии. Бросается в глаза парадокс: расчеты показывают среди sp^3(C)-форм большую устойчивость α-C_3N_4 с пирамидальным азотом, а порошковые дифрактограммы обычно показывают максимумы, вычисленные для β-C_3N_4 с плоским азотом. Геометрический анализ показывает, что поворот половины колонок базальных групп C_3N в β-C_3N_4 на 60˚ делает ¾ атомов N из плоских пирамидальными, при этом параметры ячейки и положения важнейших рефлексов на порошковых дифрактограммах почти не изменятся. Кроме того, завершение концевых валентностей такого псевдо-β-C_3N_4 ведет к наностержням, ограниченным цепями CN, содержащими sp^2-углерод, объясняя его наличие в образцах в значительных количествах. Минимизация стерического отталкивания неподеленных пар атомов N сложными вакансиями (- NC_3 и др. из g-C_3N_4, - NC_4 и др. из sp^3-(C)-форм C_3N_4) вблизи поверхности будет достигаться не периодическим образом, как в мелемоидном g-C_3N_4, а фрактально-квазикристаллически, объясняя наличие мельчайших нанолистов и наночешуек на поверхности частиц C_3N_4. Для sp^2(C)-C_3N_4, кроме g-C_3N_4, возможно большое многообразие каркасных цеолитоподобных форм, индивидуальному росту которых могут способствовать различные противоионы. Возможен также химический синтез по известным типовым реакциям двух сортов мономеров – трицианида азота $N(CN)_3$ и дицианокарбодиимида $C(NCN)_2$ с их in situ полимеризацией, которую катализаторы могут сделать региоселективной с образованием каркасов, слоев, наностержней, а также sp,sp^2(C)-содержащих лент и олигомеров различного строения.

КИНЕТИКА ПЕРЕХОДА В БИСТАБИЛЬНЫЙ РЕЖИМ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И РАЗБОРКИ ПОВЕРХНОСТИ

А.И. Олемской [1,2], О.В. Ющенко [1], Т.И. Жиленко [1]

[1] *Сумской государственный университет, г.Сумы*
[2] *Институт прикладной физики НАН Украины, г.Киев*
alex@ufn.ru, yushchenko@phe.sumdu.edu.ua, *zhylenko@phe.sumdu.edu*

Развитие современных нанотехнологий достигается использованием разнообразных методов, одним из которых является конденсация вещества в стационарном режиме, близком к фазовому равновесию. Этот метод позволяет получать весьма нетривиальные структуры, примеры которых дают ступенчатая поверхность монокристаллов никеля, разнообразные структуры конденсатов алюминия, ажурная структура меди, фрактальные поверхности углерода и титана и т.д.

Принципиальная особенность процесса конденсации, в результате которого достигается указанное разнообразие структур, состоит в близости системы плазма-конденсат к фазовому равновесию, благодаря чему адатомы выстраиваются на активных центрах кристаллизации, образуя структуры с различной архитектурой. В связи с этим возникает вопрос о причинах удержания системы плазма-конденсат вблизи фазового равновесия. Учитывая универсальный характер указанной картины конденсации, мы предположили, что она обусловлена самоорганизацией многофазной системы плазма-конденсат. С физической точки зрения указанная самоорганизация обусловлена тем, что повышение энергии адатомов под действием плазмы способствует увеличению температуры ростовой поверхности в процессе конденсации, которое компенсируется потоком десорбции адатомов, ответственных за пересыщение. Достигнуто понимание основных черт картины самоорганизации в адиабатическом приближении, предполагающем, что температуры ростовой поверхности и поток десорбции адатомов следуют за изменением концентрации.

В рамках метода фазовой плоскости показано, что при малых значениях равновесной концентрации и осаждаемого потока в системах со слабой обратной связью реализуется единственное состояние, отвечающее стационарному режиму конденсации. С инверсией осаждаемого потока и усилением обратной связи появляется стационарное состояние разборки предварительно осаждённого конденсата, которое практически никогда не реализуется, поскольку отвечает отрицательным значениям стационарной концентрации (при этом стремление системы к равновесию ведёт к полному испарению конденсата, протекающему в нестационарном режиме). Исследование фазовых портретов при различных соотношениях времён релаксации концентрации напыляемого вещества, потока десорбции и температуры ростовой поверхности показывает, что вблизи стационарных точек наблюдается либо участок замедленной эволюции, либо спиральный участок, на котором реализуются немонотонный режим конденсации (ему благоприятствует рост времени релаксации температуры).

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ

С.Г. Дорофеев, А.Н. Золотых, Г.И. Целиков

Московский государственный университет им. Ломоносова, г.Москва
e-mail: Chemist1107@mail.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой наночастицы полупроводника. Они являются перспективными материалами для применения в качестве биологических меток, использования в оптоэлектронных устройствах.

В данной работе описывается синтез и исследование свойств ККТ CdSe легированных ионами эрбия и совместно ионами эрбия и меди. Медь создает уровни в запрещенной зоне полупроводникового CdSe, что может улучшить заполнение уровня эрбия.

Максимум пика люминесценции эрбия приходится на длину волны 1,55 мкм, что соответствует второму окну прозрачности в устройствах оптоволоконной связи. Но в силу того, что ионы эрбия обладают малым коэффициентом экстинкции, то помещение эрбия в квантовую точку, обладающую сильной поглощающей способностью, значительно усиливает излучение атомов эрбия.

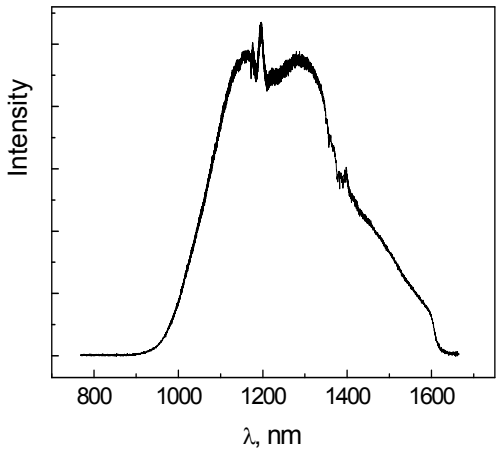


Рис. 1. Спектр ИК-люминесценции образца CdSe(Er)

Квантовые точки были синтезированы олеатным методом[1]. В качестве прекурсора были использованы олеат эрбия и стеарат меди. Полученные точки были стабилизированы олеиновой кислотой и образовывали устойчивые коллоидные растворы в неполярных растворителях.

Синтезированные ККТ были исследованы методами люминесцентной спектроскопии и UV-VIS-спектроскопии. Замечено существенное изменение спектра люминесценции квантовых точек, легированных эрбием по сравнению с нелегированными. Наблюдается появление широкополосной люминесценции в инфракрасной области (рис. 1).

[1] R.B.Vasiliev, S.G.Dorofeev, D.N.Dirin, D.A.Belov, T.A.Kuznetsova. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // Mendeleev Commun., 2004, 14(4), 169-171

СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ В СИСИТЕМЕ ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 ПОСРЕДСТВОМ ДОПИРОВАНИЯ И ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.А. Иванов, А.И. Мамаев

Томский государственный университет, г.Томск
e-mail: alexchemtsu@rambler.ru

Возможность создания оксидных керамических материалов нового поколения с принципиально новыми характеристиками «структура-свойство» открывается при использовании в технологии их синтеза наноразмерных порошков.

Основная проблема при разработке технологии синтеза нанокерамики заключается в сохранении наноразмеров добавок. Большая поверхностная энергия наночастиц способствует их активному взаимодействию с окружающей средой. Роль окружающей среды могут играть и соседние частицы, это создает условия для образования агрегатов с возможностью их быстрой эволюции в кристаллы, размеры которых значительно больше наноразмерных. Поэтому при разработке технологических схем необходимо искать пути подавления процесса агломерирования наночастиц и сохранения их наноразмеров.

Использование допирования направлено на создание новой технологии синтеза композиционного керамического материала. Именно допирование является одним из способов, позволяющих облегчить получение керамики с наноразмерной структурой. Появление второй фазы в керамике влияет на протекание рекристаллизации при синтезе и позволяет ограничить укрупнение кристаллитов.

На первом этапе этого синтеза использован метод химического осаждения. Для обеспечения максимальной полноты осаждения компонентов и высокой степени гомогенности получаемых осадков применен метод обратного осаждения. При осуществлении процесса осаждения были учтены следующие моменты:

1. использовали разбавленные растворы солей и осадителя (~ 0.1 М);
2. скорость подачи растворов солей подбиралась таким образом, чтобы значение pH на протяжении всего процесса осаждения составляло ~ 9.5.

Второй этап синтеза заключается в ультразвуковой обработке (УЗВ «Сапфир») полученных гелеобразных осадков с целью снижения их степени агломерации. Затем дезагломерированные гели подвергают обработке при температуре –25°C (20 ч), что позволяет осуществить глубокую дегидратацию гелей и сохранить химически неустойчивые наносостояния соосажденных порошков. По данным седиментационного анализа размер агломератов в соосажденных порошках после замораживания лежит в основном в достаточно узком интервале от 30 до 50 нм.

Результаты ДТА позволяют констатировать, что при температуре 300°C наблюдается начало кристаллизации рентгеноаморфных порошков в метастабильной кубической структуре, которая достигает своего максимума при температуре 400°C.

На основании полученных результатов исследований можно сделать вывод о возможности получения наноразмерных составов для композитов. Разработанная технологическая схема синтеза позволяет получать наноразмерные порошки-прекурсоры в системе ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЁННЫХ НИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ

Н.К.КАСМАМЫТОВ, В.П.МАКАРОВ

Кыргызско-Российский Славянский Университет, кафедра физики и микроэлектроники (КРСУ), г. Бишкек, Кыргызская республика
e-mail: nurkas@mail.ru

Создание наноструктурированных керамокомпозиционных материалов (НККМ) с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также нанотехнологий с подходом «сверху-вниз» и использование их в качестве жаропрочных и термостойких изделий в технике и производстве базируется на глубоком фундаментальном исследовании формирования структуры и свойств НККМ.

В работе изучена структура НККМ, полученных методом регулируемого реакционного спекания нано- и ультрадисперсных шламовых отходов кремния полупроводникового производства в среде азота. Методами рентгеноструктурного и локального микрорентгеноспектрального анализов установлено, что в процессе заданного термо-временного режима реакционного спекания нано- и ультрадисперсных шламовых отходов кремния в среде азота образуются НККМ, состоящие из соединений нитрида кремния β- Si_3N_4 и нестехиометрического карбонитрида кремния β′- $Si_3(C_xN_y)_4$, а также включений монокарбида кремния SiC и сложных оксидных включений, находящихся в межпоровом пространстве, которые не связаны с основной кристаллической матрицей. Соединения нитрида и карбонитрида кремния, сформированные в процессе реакционного спекания представляют собой нано- и ультрадисперсные нитевидные кристаллы с высоким отношением длины (1-15 мкм) к диаметру (20-850 нм). Диаметры 15-20% (объёму) нанонитевидных кристаллов β- Si_3N_4 и β′- $Si_3(C_xN_y)_4$ соответствуют наномасштабным размерам (менее 100 нм), остальные 80-85% кристаллов имеют диаметры, лежащие в интервале от 100нм до 850нм. Синтезированные изделия НККМ на основе нитрида и карбонитрида кремния имеют пористость 31-33% (по объёму), что в среднем на 10% больше, чем у традиционных реакционно-спечённых нитридокремниевых материалов.

Предел прочности синтезированных НККМ (П=31-33%) на сжатие при комнатной температуре составил σ=35-42 кгс/мм^2. Для сравнения отметим, что традиционные РСНК с пористостью 18-24% (ненаноструктурированные) на основе Si_3N_4 – SiC имеют значения предела прочности на сжатие при комнатной температуре σ= 20-24 кгс/мм^2. Видно, что у НККМ прочность на сжатие приблизительно в 1,5-2 раза выше, чем у классической керамики РСНК, состоящей в основном из α-Si_3N_4 , несмотря на то, что у НККМ пористость больше на 9-10%, чем у РСНК. Такое увеличение предела прочности (в 1,5-2 раза) НККМ можно объяснить только наличием каркасной структуры НККМ, представляющей собой «лес» самоармированных нано- и ультраструктурированных нитевидных кристаллов нитрида и карбонитрида кремния (рис.1в), имеющих между собой прочные контактные «спайки», в которых отсутствует сегрегация примесных элементов.

Микрорентгеноспектральные исследования показали, что подавляющая часть примесей концентрируется в сложных оксидных включениях, не связанных с кристаллической матрицей НККМ.

Термостойкость изделий НККМ, состоящих из высокотемпературных модификаций β - Si_3N_4 и β′- $Si_3(C_xN_y)_4$ выше, чем термостойкость классической РСНК, состоящей в основном из α-Si_3N_4, на 350°С. Опытно-промышленные испытания по определению термостойкости образцов НККМ проводили в потоке инертного газа (аргон, υ = 500л/ч) при максимальной температуре 1650°С с выдержкой 5 часов на установке « Редмет-30». Было установлено, что НККМ обладают большим ресурсом термической прочности при Т =1650°С.

Реакционно-спечённые образцы НККМ подвергли действию раствора плавиковой кислоты (HF) двух различных концентраций: с концентрацией HF-45,6% и HF-12% в течение 10 минут в каждом. Опытные образцы НККМ взвешивались до и после воздействия плавиковой кислоты. Было установлено, что после воздействия плавиковой кислоты масса образцов не изменяется по отношению к исходному состоянию. Этот зафиксированный факт показывает, что НККМ имеют высокую химическую устойчивость к плавиковой кислоте и практически ко всем другим кислотам в течение достаточно длительного времени. Для сравнения отметим, что классическая керамика на основе нитрида кремния также имеет высокую химическую устойчивость к воздействию ряда кислот, кроме плавиковой кислоты. Опыты показали, что НККМ высокоустойчивы к расплавам различных драгметаллов, черных металлов и сталей, а также имеют умеренную устойчивость к расплавам стекла и шамота.

Особый интерес НККМ представляют как жаростойкие материалы, способные обеспечить длительную эксплуатацию при высоких температурах (800-1650°С) в воздушной атмосфере, металлических расплавах, во многих кислотах, включая плавиковую кислоту и другие агрессивные среды. На рис.1 а,б представлены различные термостойкие керамические изделия НККМ (чехлы термопар, стаканы для плавки металлов, болты, лотки и др.) которые были синтезированы по данной технологии.

а б в

Рис.1. Различные изделия НККМ, синтезированные из шламовых отходов полупроводникового кремниевого производства и микроструктура этих изделий:

а-стаканы для плавки металлов; б-чехлы для термопар; в-микроструктура изделий, состоящая из нано- и ультранитевидных кристаллов нитрида и карбонитрида кремния.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ КАРБОНАТ-ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Л.Ф. Королева [1], Н.П. Горбунова [2], Н.В. Чередниченко [2], Л.П. Ларионов [3], А.С. Малыгин [4]

[1] *Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург*
[2] *Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург*
[3] *Уральская государственная медицинская Академия Росздрава, г. Екатеринбург*
[4] *Уральский Федеральный университет, г. Екатеринбург*
e-mail: lq@imach.uran.ru

Проблемы замещения дефектов костной ткани в имплантологии, ортопедической стоматологии приобрели новые аспекты в связи с появлением синтетических, высокорезорбируемых биоматериалов. Известно, что фосфаты кальция являются строительным материалом для костной ткани. Следует отметить длительность процессов: восстановление при травмах костной ткани идет в течение 4–6 месяцев. Для ускорения таких процессов разработан биоматериал с трансдермальной способностью на основе легированных карбонат-фосфатов кальция [1]. В ходе исследования установлено, что механизм реакций синтеза носит осциллирующий характер. Известно, что во многих типах живых клеток наблюдаются колебания внутриклеточной концентрации кальция с периодом от 0,5 до 10 мин. Реакция синтеза легированных нанодисперсных карбонат-фосфатов кальция, описана в [2] и включает несколько исходных соединений в виде карбоната кальция трех кристаллических форм (кальцита, арагонита, ватерита), ортофосфорную кислоту, хлорид аммония, карбонат и гидроксид аммония, микроэлементы, присущие живому организму (K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, SiO_2). Вся система может быть представлена брюсселятором простейшей реализации кубической нелинейности посредством химической реакции [3] .

Биологическую активность материала и участие в процессе остеогенеза с упрочнением костной и зубной ткани подтверждает эксперимент на животных и применение его при переломах кости. Проникновение данного материала может происходить непосредственно через кожные покровы. На примере взаимодействия с фосфолипидными мембранами показано взаимодействие легированных карбонат-фосфатов кальция с биологическими клетками и упрочнение мембран клеток.

Работа выполнена при поддержки проекта РФФИ-Урал № 07-03-96076-_урал_а

Литература:

1. Королева Л.Ф. Допированные фосфаты кальция – перспективный биоматериал //Перспективные материалы. 2007. № 4. С.30-36.

Koroleva L. F. Doped Nanocrystalline Calcium Carbonate Phosphates //Inorganic Materials, 2010, V. 46, No. 4, P. 405–411.

Koroleva L.F. An oscillating mechanism in the synthesis of doped nanocrystalline calcium carbonate phosphates //Nanotechnologies in Russia, 2010, Vol. 5, Nos. 9–10, pp. 635–640.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАМИДА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

Д. Ю. КОССОВ

Магнитогорский государственный технический университет им. Носова, г.Магнитогорск
e-mail: plast_revision@mail.ru

Проблема утилизации отходов полимерных материалов становится технически и экономически все более сложной. В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение в связи с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья пластмассовые отходы становятся мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Значительное место среди твердых полимерных отходов занимают отходы полиамидов (ПА), образующиеся при производстве и переработке в изделия волокон (капрон и анид), а также вышедшие из употребления детали машин.

В результате деструкции полиамида в щелочной среде получен водорастворимый порошок. При взаимодействии с водой образуется дисперсная система, твердая фаза которой обладает узким гранулометрическим составом с преобладанием частиц размером 83,399 нм. Очевидно, дисперсной фазой являются обрывки цепей полиамида с низкой молекулярной массой.

Вязкость концентрированного раствора полимера за сутки увеличивается в 4 раза за счет образования межмолекулярных водородных связей, последнее было доказано методом ик-спектроскопии. При механическом воздействии на раствор вязкость уменьшается до первоначального значения.

По мере удаления воды из системы происходит упорядочивание и упрочнение структуры.

При введении полученного вещества в стандартный цементный раствор наблюдается пластифицирующий эффект. Этот факт объясняется тем, что молекулы полученной добавки состоят из гидрофобного углеводородного радикала и гидрофильных полярных групп, образующихся в процессе деструкции.

Прирост прочности цементного камня может быть объяснен тем, что вода в твердеющей системе хорошо удерживается полученной добавкой и подводится к цементу постепенно, что приводит к образованию плотной структуры, также благодаря образованию межмолекулярных связей в растворе полимера могут образовываться замкнутые нанореакторы, в которых будет происходить направленный рост кристаллов новообразований.

В ходе дальнейших исследований планируется использовать полученную добавку для модификации тяжелого бетона и строительных растворов различного назначения. На данном этапе можно сделать вывод о том, что продукт деструкции полиамида в виде водного раствора взаимодействует с компонентами твердеющей системы, увеличивает подвижность и способствует ее упрочнению.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В.Б.Кульметьева, С.Е.Порозова

Пермский государственный технический университет, г.Пермь
e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

Для стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония используют добавки оксидов двух- и трехвалентных элементов, образующих твердый раствор замещения, такие как CaO, MgO, Y_2O_3, CeO_2 и др. В настоящее время распространена стабилизация ZrO_2 комбинацией оксидов-стабилизаторов, что является важным для различных применений.

Целью работы являлось изучение свойств диоксида циркония, стабилизированного комплексом редкоземельных элементов (РЗЭ).

Методом обратного соосаждения получены нанодисперсные порошки диоксида циркония, стабилизированного концентратом РЗЭ с высоким содержанием церия. В качестве источника РЗЭ использовали побочный продукт переработки магниевых руд, содержание оксидов в котором составляло (мас.%): Ce – 42,7; Ca – 0,01; Sr – 0,001; La – 0,6; Pr – 0,5; Nd – 1,3; Sm – 0,1; Eu – 0,016; Gd – 0,02; Dy – не определено.

Изучено влияние термической обработки в интервале температур 400-1200 ^{0}C на характеристики, фазовый состав и морфологию нанодисперсного порошка ZrO_2 в зависимости от содержания концентра РЗЭ. Установлено, что в процессе термической обработки происходит формирование тетрагонального ZrO_2. Появление моноклинной фазы отмечено у порошка с 18 % РЗЭ после отжига при температуре 600 ^{0}C. При содержании концентрата РЗЭ в количестве 25 % в фазовом составе порошка зафиксировано наличие цирконата церия.

Электронно-микроскопический анализ морфологии частиц порошка в зависимости от температуры отжига показал, что после сушки наночастицы образуют агломераты и не имеют четко выраженной огранки. После отжига при 400 ^{0}C форма частиц приближается к сферической, но вокруг них сохраняется аморфная оболочка. При температуре отжига 1000 ^{0}C происходит интенсивное спекание частиц, особенно в агломератах.

Изучены процессы консолидации порошка диоксида циркония с 22 мас.% РЗЭ, влияние температуры спекания на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на его основе. Показано, что проведение деагломерационной обработки приводит к уменьшению среднего размера агломератов, при этом средний размер наночастиц составляет 17-20 нм.

Изучено влияние температуры спекания на физико-механические свойства и микроструктуру керамики. Максимальная твердость 8,3±0,1 ГПа и трещиностойкость 18,1±0,1 МПа·м$^{1/2}$ получены на образцах керамики, спеченной при температуре 1400 ^{0}C с выдержкой в 2 часа. Средняя прочность при изгибе керамики составила 440±30 МПа. Микроструктура керамики имеет сложный характер, в ней сохраняется агломератное строение порошка.

Проведена экспериментальная проверка каталитической активности разработанного керамического материала. При температуре катализа 580 ^{0}C степень превращения метана составляет 31 % об. при расходе газовоздушной смеси 500 мл/мин. Полученный керамический материал может быть применен для изготовления носителя катализатора при окислительной конденсации метана.

КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В СЛОЕ SiO_X (X<2)

И.В. Матюшкин

Московский институт электронной техники, г.Москва
e-mail: mivmiv@aport.ru

Кремний на протяжении многих десятилетий остается основным материалом электронной техники. Однако его применение в оптоэлектронных устройствах сильно ограничено. Одно из решений проблемы – наноструктурирование [1] кремния, заключающееся в формировании нанокристаллов (nc) Si в широкозонных диэлектрических матрицах, в частности, в SiO_2. Такая структура формируется при самоорганизации пересыщенного твердого раствора SiO_2:Si [2]. Технологически это достигается либо ионной имплантацией атомов Si в SiO_2, либо осаждением (магнетронным распылением) тонкого слоя SiO_x с последующим высокотемпературным отжигом (900-1100^{0}C).

Для моделирования процессов переноса вещества и молекулярной динамики, учитывающего атомарные особенности строения наноразмерных структур, эффективно использовать аппарат теории клеточных автоматов [3]. Принципиально стохастический характер диффузии обычно учитывается внедрением в модель элементов метода Монте-Карло [4]. При клеточно-автоматном моделировании это находит отражение в использовании псевдослучайных величин в локальной функции перехода автомата и рассмотрении нескольких начальных конфигураций.

Для рассматриваемой кремниево-кислородной системы нами создана такая модель и проведены расчеты, демонстрирующие преципитацию атомов Si в nc-кластеры. Результаты расчетов подтверждают вывод [4] о том, преципитация происходит при x<1.6; при этом величина порога слабо зависит от температуры отжига T. Показано также, что средний диаметр nc-Si является монотонно возрастающей с насыщением функцией от T.

Литература

Горшков О.Н., Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение – Нижний Новгород: изд. НГУ им. Лобачевского, 2006 – 83 с.

В.И. Емельянов, В.Н. Семиногов. Зависимость доли кристаллической фазы в системе нанокластеров Si в матрице SiO_2 от температуры отжига // Письма в ЖЭТФ, т. 32, № 24, 2006 – с.18-23.

А.Н. Агафонов и др. Разработка физических принципов и алгоритмов компьютерного моделирования базовых процессов формирования микроструктур методами вероятностного клеточного автомата // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 1(14) (2007), 99–107.

A.V. Zverev, I.G. Neizvestnyi, N.L. Shwartz, and Z.Sh. Yanovitskaya. Lattice Monte Carlo Model of SiO_x Layers // Nanotechnologies in Russia, 2008, Vol. 3, Nos. 5–6, pp. 368–377.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ, СОЛЬВАТОВ, УПАКОВОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, А.Ю. Манаков, В.В. Болдырев, М.А. Михайленко, А.С. Юношев, В.А. Дребущак, С.А. Мызь, А.А. Огиенко, А.И. Анчаров, Б.А. Захаров, А.Ф. Ачкасов, А.В. Ильдяков, А.А. Бурдин, Н.А. Туманов, Н.В. Кутаев, С.В. Ильдяков

Новосибирский государственный университет, НОЦ "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии"; Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН; Институт гидродинамики СО РАН; Институт Цитологии и Генетики СО РАН, г.Новосибирск

e-mail: andreyogienko@gmail.com

В настоящей работе сообщается о разработке способа получения метастабильных полиморфных модификаций и упаковочных комплексов молекулярных кристаллов, основанного на быстром охлаждении раствора стабильной полиморфной модификации исходного компонента, либо содержащего оба исходных компонента в требуемом соотношении, с отделением образующейся при используемом способе охлаждения, т.н. «стеклообразной фазы», при температурном отжиге которой могут образовываться метастабильные полиморфные модификации молекулярных кристаллов, и последующим удалением растворителя сублимацией.

В качестве примера практического использования данного метода были получены ранее неизвестные полиморфные модификации глицина, сольваты парацетамола и хлорпропамида, упаковочные комплексы мелоксикама с дополнительными компонентами.

На основании данного метода предложен новый способ получения моноклинного парацетамола в виде высоко дисперсного порошка термодинамически устойчивой *Формы I*, которые легко прессуются в таблетки без использования вспомогательных веществ и характеризуются улучшенной кинетикой растворения по сравнению с моноклинным парацетамолом (реактив).

Мы предполагаем, что данный метод, основанный на сублимационной сушке замороженных растворов, приготовленных из смешанных водно-органических растворителей, может позволить получать новые формы с улучшенными характеристиками также и для широкого круга других твердых лекарственных веществ.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ИХ РАЗМЕРОВ

В. А. ПАВЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет холодильных и пищевых технологий, г.Санкт-Петербург
e-mail: nanopavlov@gmail.com

Нанотермодинамика [1, 2] является уточнением обычной термодинамики. В нанотермодинамике вводят два химических потенциала [3], «интегральный» $\hat{\mu}$ и «дифференциальный» μ; они зависят от свойств поверхности:

$$\hat{\mu} - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho}\frac{3\sigma}{r}, \quad (1)$$

$$\mu - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho}\left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r}\right), \quad (2)$$

μ_0 отвечает однородной фазе,

σ – поверхностное натяжение,

r – радиус наночастицы.

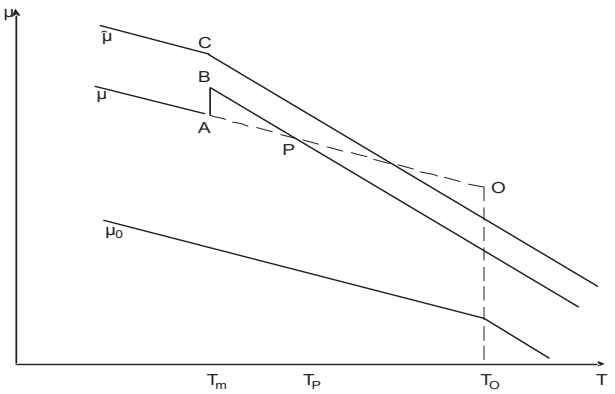


Рис. 1 (см. [1]).

Разделив уравнение (1) на (2), получаем

$$\frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_P} = \frac{3}{2}\left(1 + \frac{r}{2\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial r}\right)^{-1},$$

где при T_P равны дифференциальные химические потенциалы, при T_m равны их интегральные аналоги (см. рис. 1; T_m – истинная температура плавления [2]).

В рамках некоторых приближений предложена формула (см. [4]) для зависимости температуры плавления наночастицы T_m от её диаметра d:

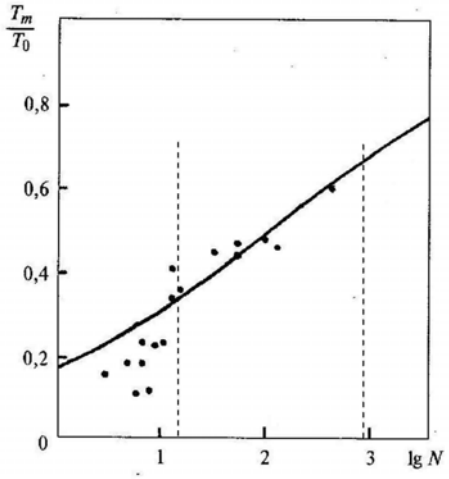


Рис. 2 (см. [4]).

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{d}{d_0 + d},$$ где константа $d_0 = \frac{6\Delta\sigma}{q\rho}$; q – удельная теплота плавления макрокристалла в тройной точке (при $T = T_0$), $\Delta\sigma = \sigma_{0S} - \sigma_{0\ell}$ – уменьшение поверхностного натяжения при плавлении (при той же температуре T_0).

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ КОВАЛЕНТНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ C-N

А.Я. Пак

Томский государственный университет, г.Томск
e-mail: mpt@elti.tpu.ru

В работе [1] показана возможность синтеза ультрадисперсного ковалентного нитрида углерода в гиперскоростной импульсной струе углеродной электроразрядной плазмы. Процесс плазмодинамического синтеза реализуется в кратковременном (до 10^{-3} с) цикле работы коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [2] с графитовым ускорительным. Генерируемая КМПУ импульсная струя углеродной плазмы истекает в герметичный объем камеры-реактора с азотной атмосферой при нормальном давлении и температуре. Основным недостатком способа на сегодняшний день является образование в большом количестве чисто углеродных плотных фаз, таких как углеродные нанотрубки, наноалмаз и др., что характерно для газофазного синтеза в системах с углеродом. Кроме того, недостатком является использование вольфрамового центрального электрода в Z-пинч ускорителе, лежащего в основе конструкции КМПУ, эродированный материал которого попадает в плазму. Поэтому полученный ультрадисперсный продукт оказывается сильно загрязненным плотными углеродными фазами и образовавшимся карбидом вольфрама WC_x, массовое содержание которого не превышает 1% [1].

Согласно литературным данным [3], термические эффекты, связанные с окислением углеродных ультрадисперсных материалов в воздушной атмосфере, происходят при температурах примерно 500-700ºС и сильно зависят от дисперсности материла, принадлежности к той или иной углеродной фазе и наличия примесей. На рисунке приведены результаты дифференциального термического анализа, которые свидетельствуют об окислении углеродных фаз и выводом их из продукта в виде образовавшегося углекислого газа.

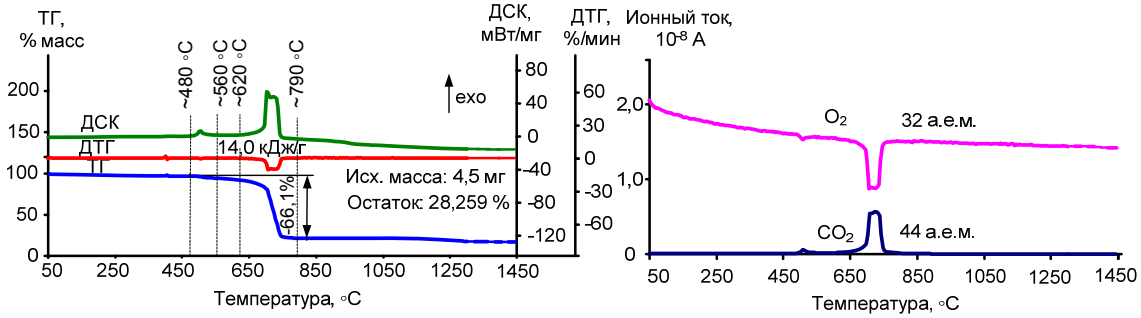


Рис.1. Результаты дифференциального термического анализа.

ПОЛУЧЕНИЕ АНСАМБЛЯ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ВУФ-CVD

Р.Г. Пархоменко, Г.И. Жаркова, Т.П. Корецкая, В.Н. Кручинин,

Б.М. Кучумов, Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Со РАН, г.Новосибирск,Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, г.Новосибирск

e-mail: parkhomenko@niic.nsc.ru

В настоящее время наночастицы золота являются объектом интенсивных исследований, поскольку представляют интерес для современного материаловедения, нанофотоники и микроэлектроники. Также важным применением наночастиц золота является использование их как активного компонента на матрицах каталитических систем для реакций гидрирования непредельных углеводородов и низкотемпературного окисления CO.

MOCVD – один из наиболее гибких и технологичных методов получения наноструктур. В работе были использованы методы термического и ВУФ-стимулированного MOCVD для получения наночастиц золота. В качестве прекурсоров использовали летучие соединения золота общей формулой $(CH_3)_2AuL$. Получены и охарактеризованы различными методами следующие соединения: $(CH_3)_2Au(thd)$ $[(CH_3)_2Au(CH_3)_3CC(O)CHC(O)C(CH_3)_3]$, $(CH_3)_2Au(OAc)$, $(CH_3)_2Au(piv)$, $(CH_3)_2AuOQ$ (OQ=8-оксихинолинат), $(CH_3)_2AuSQ$ (SQ=8-меркаптохинолинат), $(CH_3)_2Au(dtk)$ $[(CH_3)_2AuS_2CN(C_2H_5)]$.

Исходя из термических свойств соединений в конденсированной фазе и температурных зависимостей давления насыщенного пара, измеренных двумя независимыми методами, определены диапазоны параметров MOCVD экспериментов.

Эксперименты проведены на подложках из кремния, покровного стекла и на микроканальных пластинах. В качестве ВУФ-источника использовали эксимерную криптоновую лампу с длиной волны 145 нм.

Полученные образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), атомно-силовой микроскопии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и спектральной эллипсометрии. По данным SEM было установлено, что при использовании ВУФ стимуляции процесс образования наночастиц золота и «слияния» их в тонкую пленку происходит при более низких температурах, эффективное понижение которых составляет ~50 °C.

Для ансамблей наночастиц золота, полученных из различных прекурсоров, зарегистрирован плазмонный эффект (рис. 2).

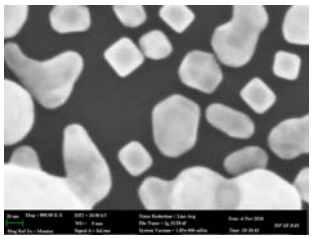


Рис. 1 – Наночастицы Au, полученные из (CH3)2Au(dtk), $T_{под.}$~210 °C

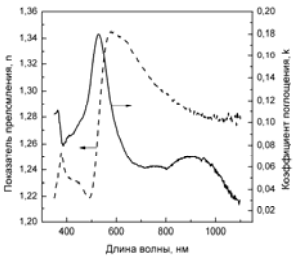


Рис. 2 – Зависимости эффективных значений показателя преломления и коэффициента поглощения от длины волны для системы: Au (наночастицы) – Si (подложка).

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Ti – Cr – B МЕТОДОМ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ

Е.И. Пацера, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, Н.А. Кочетов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г.Москва

МА шихты проводилась в планетарной мельнице марки АИР-0,015 при центростремительном ускорении по оси барабана – 250 м/с^2 и соотношении массы шаров к массе шихты – 10 : 1. Тепловой эффект реакции образования боридов определяли на быстродействующем калориметре сжигания марки БКС-4. Оптимальное время МА составило 18 мин.

Влияние начальной температуры прогрева T_o на температуру горения T_c изучали микротермопарным методом. Скорость горения U_c определяли по данным видеосъемки. Реализовать процесс СВС в МА смесях удается уже при To = 300 К, в то время как в не активированных смесях Ti-30% Cr-9.8%B и Ti-40% Cr-8.4%B – только при To = 523 К и при To = 653 К, соответственно. Для всех составов наблюдается линейная зависимость скорости горения от начальной температуры. Интересной особенностью исследуемой системы Ti-Cr-B, не свойственной другим ранее изученным системам, является тот факт, что в некотором интервале T_o, для МА шихты, температура горения T_c очень слабо зависит от T_o.

Кроме того, были проведены исследования свойств керамических композиционных материалов. Так для Ti-30% Cr-9.8%B и Ti-40% Cr-8.4%B пористость составила 3,6 % и 2,2 %, твердость по Виккерсу 16,1 ГПа и 14,4 ГПа, привес образцов, после 30 часов окисления на воздухе при 900 °С, равен 44 г/м^2, и 21 г/м^2, соответственно.

НАНОПОРОШКИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC-Co

А. А. Рempель[1], А. С. Курлов[1], Ю. В. Цветков[2], Ю.В. Благовещенский[2], А. В. Самохин[2]

[1]*Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург*
[2]*Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, г. Москва*
rempel@ihim.uran.ru

В работе исследованы микроструктура и механические свойства твердых сплавов WC – 6 вес.% Co и WC – 10 вес.% Co, спеченных из порошковых смесей различного дисперсного состава. Для получения твердых сплавов использовались: 1) микрокристаллическая смесь с добавками нанопорошка WC в количестве 3, 5 и 10 вес.%; 2) порошковая смесь на основе нанокристаллического карбида вольфрама WC с микрокристаллическими добавками; 3) однородная нанокристаллическая порошковая смесь. В смесях содержалось не более 1 вес.% ингибирующих карбидов (VC, Cr_3C_2 и TaC) различной дисперсности от нескольких десятков нанометров до несколько микрон.

Нанопорошки карбида вольфрама WC со средним размером частиц от 20 до 60 нм были получены двумя разными способами: плазмохимическим синтезом и механическим размолом. Нанопорошки кобальта и ингибирующих карбидов получены механическим размолом микрокристаллических порошков. Аттестация порошков по размеру частиц проводилась с помощью лазерного анализатора размеров частиц, сканирующей электронной микроскопии и методом рентгеновской дифракции.

Установлено положительное влияние добавок нанопорошков WC в микрокристаллическую твердосплавную смесь WC – 6 вес.% Co на механические характеристики спеченных твердых сплавов. Определено оптимальное количество добавок нанопорошка карбида вольфрама WC в микрокристаллическую твердосплавную смесь WC – 6 вес.% Co, равное 3 вес.%, и оптимальный режим спекания в вакууме при 1400 °C, благодаря чему удалось улучшить механические свойства твердого сплава. За счет добавок нанопорошка WC также удалось увеличить прочность на изгиб со 196 кгс/мм^2 (для стандартного сплава) до 267 кгс/мм^2 (для модифицированного сплава), сохранив при этом прежнюю твердость на уровне 91 HRA. Разработан оптимальный режим спекания образцов из нанокристаллических порошковых смесей. Установлено, что предварительный медленный отжиг в водороде до 1150°C образцов, спрессованных из нанопорошков, позволяет, при последующем вакуумном спекании при 1400°C в течение часа, избежать их растрескивания и коробления.

Твердые сплавы, приготовленные из нанокристаллических смесей WC – 6 вес.% Co и WC – 10 вес.% Co, имеют более мелкозернистую структуру со средним размером зерна около 0.7 мкм и отличаются от образцов, приготовленных из микрокристаллических порошковых смесей, повышенной твердостью: 93.9 HRA (H_V = 2100 кг/мм^2) и 91.4 HRA (H_V = 1800 кг/мм^2), соответственно.

МЕХАНОСТИМУЛЯЦИЯ И УЛЬТРОЗВУКОВАЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КВАЗИНАТИВНОГО НАНОКТИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

В.Н. Рудин, А.В. Северин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва, e-mail: helbyv@mail.ru

В связи с развитием наномедицины существует потребность в лекарственных веществах, обеспечивающих желаемое лечебное действие при минимальной дозе и адресной доставке вещества в организм. Гидроксиапатит (ГАП) является нативным материалом для человеческого организма, входящим в состав не только костной ткани, но и в состав плазмы крови, имеет физиологическую природу и, вероятно, участвует в минерализации костной ткани. Поэтому необходимо выявить закономерности образования нанодисперсного ГАПа в процессе его производства, оптимизировать условия синтеза в зависимости от требований по дальнейшему применению создаваемых продуктов. Вне зависимости от способов синтеза наночастицы ГАП имеют примерно близкие размеры и текстуру. Известно, что в начальный момент при синтезе ГАП образуются кластеры сложного кальцийфосфатного состава, существование которых зафиксировано при получении ГАПа в органических средах. Затем, кластеры закристаллизовываются и срастаются в плоские агрегаты с последующим образованием агрегатов более сложных форм. Поэтому мы попытались воздействовать на синтез таким образом, чтобы изменить характер образования кластеров и срастания их в агрегаты за счет различных способов механостимуляции и ультразвукового воздействия с целью получения различных модификаций целевого продукта. Для этого во всех экспериментах, подаваемые реагенты для синтеза находились в фокусе УЗ излучателя. В работе использовали: пульсационные аппараты (РАМП); высокоскоростное перемешивание суспензии $Ca(OH)_2$ и смеси НГАП; синтез НГАП при различных значения частоты ультразвукового поля.

Высокоскоростное перемешивание суспензии $Ca(OH)_2$ и получаемого ГАПа осуществляли в диапазоне значений Re~450-5000. Для этого использовали специальную установку снабженную датчиками pH и скорости вращения лопастной мешалки $Ca(OH)_2$. Было показано, что с увеличением Re происходит уменьшение флоккул (агрегатов) $Ca(OH)_2$ в 2-5 раз и, как следствие, кристаллы ГАП приобретают более удлиненную форму.

Для синтеза ГАП при указанных значениях генерируемой частоты УЗ была сконструирована специальная установка с фиксированной точкой ввода фосфорной кислоты, соответствующей входу суспензии $Ca(OH)_2$ и находящейся в фокусе УЗ излучателя. Изменяя условия синтеза гидроксиапатита, удалось получить кристаллы по своим размерам соответствующим кристаллам в кровотоке человека.

Диспергирование твердой фазы в РАМПе осуществляется за счет соударений частиц между собой, с кромками статора и другими частями аппарата, а также за счет высокочастотных колебаний, генерируемых в аппарате, и сдвиговых напряжений во фрикционном потоке центробежных сил.

В результате работ выявлены условия для получения набора наноматериалов ГАПа в широком диапазоне их размеров по длине, ширине и текстуре.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОДОБАВОК НА СВОЙСТВА СВЯЗОК ДЛЯ РЕЖУЩЕНГО АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

Д.А. Сидоренко, А.А. Зайцев, С.И. Рупасов, В.В.Курбаткина, Е.А. Левашов

Научно-учебный центр самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСиС—ИСМАН, г.Москва.
e-mail: dsidorenko@inbox.ru.

В настоящее время алмазный инструмент находит все более широкое применение в строительной индустрии и камнеобработке. Преимущества его использования очевидны: низкий уровень шума и отсутствие вибраций, которые могут разрушить целостность строительных конструкций; в несколько раз повышается производительность труда, так как не возникает сложностей с пропилом арматуры и других металлических частей; после резки остаются чистые ровные отверстия, не требующие дополнительной обработки.

Подавляющее большинство алмазного инструмента с металлической связкой получают по технологии порошковой металлургии с использованием горячего прессования. В качестве связки обычно используют сплавы на основе Co, Fe, Ni, Cu. В связи с появлением новых высокопрочных марок технических алмазов появилась необходимость создания усовершенствованных связок для алмазного инструмента, обладающих повышенными физико-механическими свойствами, а также алмазоудержанием. Решение этой задачи возможно путем дисперсного упрочнения связок. Традиционное упрочнение матрицы за счет введения частиц микронного размера, например таких, как карбид вольфрама, имеет ограничение по концентрации из-за необходимости повышения температуры спекания, что нежелательно вследствие снижения прочности алмазов и дополнительного износа технологической оснастки. В то время, как введение даже небольшого количества упрочняющих наночастиц позволяет значительно повысить физико-механические свойства связки без увеличения температуры спекания.

В работе исследовано влияние содержания углеродных нанотрубок на физико-механические свойства связки на основе железа. Оптимальным содержанием упрочняющих нанотрубок является количество до 0,1 %, так как дальнейшее увеличение концентрации приводит к резкому снижению механических свойств, что может быть связано с увеличением пористости вследствие затруднения процесса уплотнения при горячем прессовании из-за наличия углеродных нанотрубок в местах контакта металлических частиц. Введение оптимального количества нанотрубок приводит к росту твердости (по шкале HRB) на 10-15 единиц, прочности при изгибе – на 20% относительно исходной связки.

Для связки на основе меди определено оптимальное содержание упрочняющих наночастиц карбида вольфрама и оксида циркония. Также проведены стендовые испытания алмазного инструмента при резке армированного бетона марки М400, которые показали, что ресурс отрезных дисков с сегментами, дисперсно-упрочненными наночастицами WC и ZrO_2 выше на 10 и 60 % соответственно. Исследование сегментов после испытаний с помощью метода СЭМ показало увеличение адгезии связки к алмазному зерну.

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО Al_2O_3 НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИКРОПОРОШКА ГЛИНОЗЕМА

А. С. Соколов, А. В. Высотин

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
e-mail: scvenn@rambler.ru, alexvysotin@mail.ru

Нанопорошки Al_2O_3 применяют в качестве ультрадисперсной добавки при получении корундовой керамики. Ранее нами был проведен термический анализ нанопорошка Al_2O_3 ударно-волнового синтеза при различных скоростях нагрева, установлены температурные интервалы и энергии активации фазовых превращений $\delta \rightarrow \theta$ и θ в α- Al_2O_3. Такие порошки в смеси с микропорошком оксида алюминия, являющегося отходом глиноземного производства, применяют для получения корундовой керамики. Ударно-волновое компактирование с последующей термообработкой позволило получить качественные показатели плотности и микротвердости образцов. Стационарным прессованием и спеканием при линейном нагреве не удалось добиться таких результатов. В связи с этим целью настоящей работы было исследование поведения смеси: 1 – глинозема с Al_2O_3, синтезированным в герметичной взрывной камере, 2 – глинозема со смесью нанопорошка Al_2O_3 и бихромата аммония, 3 – глинозема с Al_2O_3, легированного ионами хрома (III) во взрыве методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Условия эксперимента: атмосфера – Ar, массы навесок 10÷12,5 мг, скорость нагрева 10 град/мин, процентное содержание смеси (глинозем/смесь – 9:1), температурный диапазон 20÷1400°C.

Образование α-Al_2O_3, при внедрении 10 мас. % порошка для всех трех образцов происходит при смещении пика в область низких температур примерно на 10÷15°C, и уменьшении величины площади пика. Наиболее вероятным представляется влияние перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ микропорошка глинозема на кинетику фазовых превращений δ- и θ-Al_2O_3 ударно-волнового синтеза в α-фазу. Соответственно, значительное увеличение количества зародышей α-Al_2O_3 облегчает формирование корунда в микропорошке глинозема. Полученные результаты сопоставлены с данными ДТА аналогичной смеси порошков с добавкой бихромата аммония, прекурсора Cr_2O_3, нередко применяющегося для получения керамики с повышенной микротвердостью. Установлено, что наличие хрома в нанопорошках значительно понижает характерные температуры фазовых превращений в α-Al_2O_3 (на 80 – 100°C). Проведенное исследование положено в основу рекомендации получения керамики на основе смеси глинозема и нанопорошка Al_2O_3, легированного во взрыве ионами Cr методом стационарного прессования и спекания в ступенчатом режиме.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда научной и научно-технической деятельности (конкурс индивидуальных проектов студентов и аспирантов).

АСМ ВЫСОХШИХ МИКРОКАПЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.М.Туриев[1], А.Г.Рамонова[1], Т.Г.Бутхузи[1], А.В.Зиминов[2], Т.А.Юрре[2].

[1]Северо-Осетинский Государственный Университет им. К.Л.Хетагурова, г. Владикавказ

[2]Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт, г. Санкт-Петербург

e-mail:ra6jt@mail.ru

Исследованию структуры осадков и морфологии высохших капель биологических жидкостей посвящено значительное количество теоретических и экспериментальных работ, большинство которых рассматриваются в обзорной статье [1]. При этом внимание уделяется каплям объемом несколько мл, обладающих размерами достаточными для визуализации и исследования оптическими методами. Однако последнее время возрос интерес к каплям микронного размера [2], в которых исследуются процессы с комплексами, состоящими из частиц нанометрового размера. Таким размером обладают и молекулы в растворах органических полупроводников на основе металофталоцианинов. Предположительно в высыхающих микро-каплях растворов этих материалов могут появиться самособранные ансамбли частиц, структура и морфология которых возможно управляема условиями высыхания и параметрами микрокапель (например размеры, скорость высыхания). Как известно, применение явления самосборки в синтезе материалов для нужд нанофотоники, одно из преоритетных направлений современных технологий.

В данной работе ставилась задача исследования изменения топографии поверхности высохших микрокапель растворов металлофталоцианинов (микронных размеров) в зависимости от их размеров и скорости высыхания. Исследования проводились на каплях размером около 100 мкм. с использованием АСМ фирмы NT MDT. В докладе приводятся результаты сканирования поверхности микрокапель размерами от 30 до 300 мкм в 3D формате.

Показано, что при высыхании, во время гидродинамического этапа процесса испарения, произошло образование краевого валика. В частности для капель диаметром 78 мкм средняя высота краевого валика составила z = 375 нм, а колебания не превышали 5 нм. Сканирование капли во взаимно перпендикулярных плоскостях показало, что краевой валик практически представляет собой правильную геометрическую фигуру. Форма среза краевого валика в вертикальной плоскости показала хорошее совпадение при сравнении с результатами математического моделирования формирования краевого валика [3].

На поверхности некоторых высохших микрокапель слабого раствора фталоцианина марганца были обнаружены прямолинейно расположенные самосбранные ансамбли частиц из состава капли. Предположительно они сформировались в состоянии геля и представляли собой непрерывные структуры. Впоследствии, при полном высыхании они разделились на дискретные части, что и наблюдаем на поверхности. При благоприятном сочетании таких параметров как толщина пленки и скорость высыхания капель самоорганизация частиц может привести к взаимно перпендикулярным фигурам сборки, что, по всей видимости, связано с плоской структурой молекул MnPc.

Исследования проводились на оборудовании Центра Коллективного пользования «Физика и технологии наноструктур» (ГК №02.522.11.7035)

Список литературы

1. Тарасевич Ю.Ю.// УФН. 2004. Том 174. № 7. С. 779-791
2. Андреева Л.В., Новоселова А.С., Лебедев-Степанов П.В., Иванов Д.А., Кошкин А.В., Петров А.Н., Алфимов М.В. // ЖТФ, 2007, Том 77, Вып. 2, С. 22-30.
3. Кистович А.В., Чашечник Ю.Д., Шабалин В.В.// ЖТФ, 2010, Том 80. Вып. 4, С. 41-46.

НОВЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

А.А. Федотов, А.С. Глухов, К.А. Джусь, С.А. Григорьев

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
e-mail:grig@hepti.kiae.ru, allienzuzweit@mail.ru

Работа посвящена разработке нового физического метода синтеза наноструктурных электрокатализаторов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом (ТПЭ). Широко распространенные сегодня химические методы синтеза электрокатализаторов обладают рядом недостатков, главными из которых являются большие энергетические и временные затраты. В этой связи определенную перспективу имеет метод синтеза электрокатализаторов, основанный на магнетронном распылении платинового металла на поверхность носителя и обеспечивающий высокую производительность, отсутствие отравляющих катализатор компонентов и автокаталитического роста размеров синтезируемых частиц (формируются частицы с требуемым узким распределением по размеру).

В рамках данной работы с использованием метода магнетронно-ионного распыления синтезированы наноструктурные платиновые электрокатализаторы на мелкодисперсном углеродном носителе Vulcan XC-72. Для равномерного нанесения платины на носитель применялось специально сконструированное устройство с приводами вращения и вибрации. Полученные катализаторы исследованы методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. В частности, по ПЭМ-микрофотографиям образцов установлено, что размер частиц металла, формирующихся на носителе, составляет 6-7 нм.

Электроды, приготовленные на основе синтезированных электрокатализаторов, испытаны в жидком электролите, а также в составе мембранно-электродных блоков топливного элемента и электролизёра воды. Получены качественные зависимости характеристик полученных катализаторов от параметров процесса распыления. В частности, показано влияние на эффективность работы синтезированного электрокатализатора интенсивности ионной обработки углеродного порошка в процессе нанесения платины. Показано, что по своим рабочим характеристикам данные катализаторы практически не уступают синтезированным химическими методами. Так, удельная электрохимически активная площадь поверхности катализаторов составила более 30 $м^2/г$ (при 40% масс. платины на носителе), а напряжение электролизной ячейки с синтезированным катализатором 1,74 В при 1 $А/см^2$.

Таким образом, совокупность результатов структурных и электрохимических исследований синтезированных нанокатализаторов, а также исследований вольт-амперных характеристик мебранно-электродных блоков на их основе в составе систем с ТПЭ, позволяет говорить о перспективности разработанного и примененного в данной работе метода синтеза электрокатализаторов, а также о необходимости его дальнейшей оптимизации.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОДНОМЕРНОГО И ГРУБОПЛАСТИНЧАТОГО ДВУМЕРНОГО НОРМАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ СО СФАЛЕРИТО - И ВЮРЦИТОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ

Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г.Москва
e-mail: lmm@phyche.ac.ru;

Монокристаллы алмаза, образовавшиеся в природных условиях, и тонкие пленки микро- и нанокристаллического алмаза и кремния, полученные напылением из газовой фазы, часто растут по механизму неравновесного одномерного или двумерного нормального роста. В морфологии кристаллов это проявляется как наличие определенных секторов роста с грубоволокнистым строением с ориентацией волокон вдоль направлений <111>, <110> и <100> [1] или с грубопластинчатым строением с соответствующей ориентацией пластин [2]. В зависимости от условий напыления пленки алмаза также могут иметь волокнистое или грубопластинчатое строение [3]. Одномерный нормальный рост, с изменением условий переходящий в двумерный, наблюдался также для веществ с вюрцитоподобной структурой [4, 5].

В настоящей работе высказано предположение о том, что неравновесный одномерный нормальный рост в веществах со сфалерито- и вюрцитоподобными структурами происходит по геликоидальному механизму. Методом модульного дизайна путем введения диспираций построены оси соответствующих геликоидов вдоль направлений <100> в сфалерито- и <0001> в вюрцитоподобных структурах и путем сдвига вдоль <110> в сфалерито- и $<10\bar{1}0>$ в вюрцитоподобных структурах. Показано, что осью геликоида одномерного роста вдоль <111> в сфалеритоподобной структуре может служить спираль 30/11, полученная введением диспирации ($\tau = ½<0001>$, $\alpha = +60^\circ$) в вюрцитоподобную структуру. Построены соответствующие геликоиды одномерного нормального роста.

Рассмотрена модель двумерного нормального роста в виде грубых пластин, компланарных парам из указанных направлений одномерного нормального роста, для чего построены области пересечения осей соответствующих геликоидов.

Высказано предположение о том, что в алмазоподобных тонких пленках переход от микрокристаллического состояния к рентгеноаморфному и далее к аморфному происходит с увеличением плотности геликоидов нормального роста, то есть к изменению соотношения между модулями кристаллической структуры алмаза и неевклидовыми модулями, составляющими оси геликоидов, в сторону последних. Кроме того, в структуре аморфного углерода (и кремния) могут присутствовать упорядоченные некристаллические области седлообразной формы, состоящие из упорядоченных некристаллических К-модулей, принципиально ограниченные по размеру и способные к кооперативному переходу в структуру алмаза [6, 7]. Эти области могут быть связаны когерентным образом с областями из кристаллических модулей.

1. Ю.Л. Орлов, Н.А. Бульенков, В.П. Мартовицкий // Докл. АН СССР. 1980. Т.252, №3. С.703–707.
2. Yu.L. Orlov, N.A. Bulienkov, V.P. Martovitsky // Phys. Chem. Min. 1982. V. 8. No. 3. P. 105–111.
3. Н.А. Бульенков, А.Ф. Белянин, А.Е. Алексенко, Б.В. Спицын. VI Всесоюзная конференция по росту кристаллов, Цахнадзор, Арм. ССР, 1985. Тезисы докладов. Т. 3. С. 58–59.
4. А.Ф. Белянин, М.И. Самойлович. Наноматериалы. Т. IV. М.: ЦНИИ «Техномаш», 2008. 256 с.
5. А.А. Шибков и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 549–555.
6. Н.А. Бульенков // Докл. Акад. наук СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1392–1396.
7. Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1126–1137.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА FeTi И МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЕ ЕГО ТРЕТЬИМ КОМПОНЕНТОМ

В.Ю. Задорожный[1], С.Н. Клямкин[2], С.Д. Калошкин[1], М.Ю. Задорожный[1], О.В. Бермешева[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, vuz@misis.ru;
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Среди гидридообразующих сплавов, применяемых в качестве материалов для обратимого хранения водорода, особого внимания заслуживает интерметаллическое соединение FeTi, сочетающее высокую водородсорбционную ёмкость с относительно низкой стоимостью. Как правило, такие сплавы получают металлургическими методами, т.е. высокотемпературным сплавлением компонентов. В некоторых работах было показано, что интенсивное измельчение сплава FeTi и перевод его в нанокристаллическое состояние значительно облегчает его взаимодействие с водородом. Альтернативным способом получения высокоактивных сорбентов водорода может быть их прямой механохимический синтез из индивидуальных компонентов, в данном случае железа и титана.

В этой связи, в настоящей работе исследовалась возможность прямого синтеза интерметаллида FeTi из индивидуальных компонентов железа и титана механоактивационным методом, а также механолегирование, полученного интерметаллида, третьим компонентом с целью улучшения водородсорбционных свойств. В качестве легирующих компонентов были выбраны следующие элементы: Al, Cr, Ni, Mn, Mg, Cu, Zr, Nb, Co и S. Добавление этих элементов позволит упростить (либо полностью исключить) процедуру активации, сохранить уровень водородной ёмкости, повысить кинетику абсорбции-десорбции, понизить плато постоянных давлений, уменьшить гистерезис.

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

- Разработан режим твёрдофазного механохимического синтеза порошков интерметаллидного состава FeTi из порошков индивидуальных компонентов Fe и Ti, позволяющий получить порошок интерметаллида с размерами кристаллитов 8-10 нм и содержанием рентгеноаморфной фазы не превышающем 5%.
- Установлено, что обратимая водородсорбционная ёмкость наноструктурированного порошка сплава-накопителя водорода интерметалидного состава FeTi, полученного в результате механоактивационной обработки составила ≈1,2% (по массе). Полученный сплав-накопитель водорода FeTi не требует трудоёмкой и длительной процедуры активации.
- Результаты по механоактивационному легированию интерметаллида FeTi третьим компонентом, показали возможность применения метода механохимического синтеза для осуществления легирования. Показано, что в результате механоактивационного легирования происходит образование устойчивого интерметаллида FeTi с неравновесным, по отношению к равновесной диаграмме, содержанием третьего компонента при достаточно низких температурах.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ГК П1551.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА ИЗ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

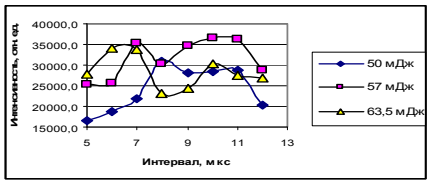
А.П. Зажогин, М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
zajogin_an@mail.ru

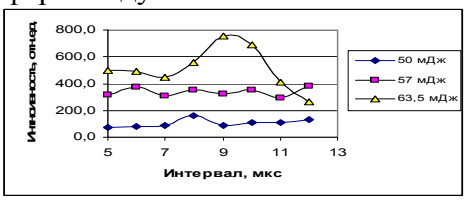
Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов (высокие давления и температура).

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией (от 10 до 80 мДж) и интервалом между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

Смесь хлоридных солей кальция и цинка были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 1,5-3 нм. Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов при различных энергиях и между импульсных интервалах (см. рис.) в атмосфере воздуха.



а



б

Рис. Зависимость интенсивности линий Ca (λ=393,367 нм) (а) и Zn (λ=334,502 нм) (б) в спектрах от интервала между импульсами для различных энергий импульсов (в рамке справа)

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и в пористом теле.

В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и нанопорошков композиционного состава.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

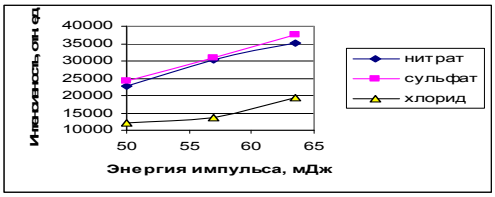
А.П. Зажогин, М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
zajogin_an@mail.ru

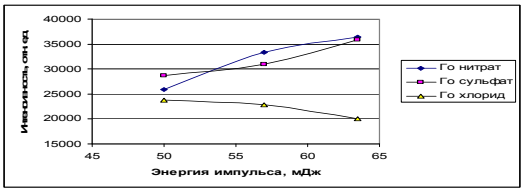
Материалы на основе оксидов алюминия широко применяются в различных областях современной техники. В ряде производств предъявляются особые требования к чистоте сырья, которая должна быть не ниже 99,997%. Очистка оксидов алюминия от примесей трудна, поэтому необходимо, чтобы чисты были сами исходные материалы для его получения. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения алюминия

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией (от 10 до 80 мДж) и интервалом между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

Различные соли алюминия были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 1,5-3 нм. Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов с интервалом 8 мкс (см. рис.).



а



б

Рис. Зависимость интенсивности линии Al(λ=396,153 нм) в спектрах от энергии импульсов для солей (а) и гидроокисей, полученных обработкой солей раствором NH_4OH (б).

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы дегидратации и плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов и вид соединения можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и в пористом теле.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.А. Зеленский, А.Б. Анкудинов, А.Г. Пенкин, М.И Алымов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва
zelensky55@bk.ru

Целью данной работы являлось изучение связи физико-химических процессов, протекающих при спекании прессованных заготовок из нанопорошков с излучением сигналов акустической эмиссии.

Исследовались параметры акустической эмиссии (АЭ) в процессе формирования структуры при спекании прессовок двухкомпонентных порошковых систем, состоящих из смеси тугоплавких и легкоплавких порошков. Исследования проводили на порошковых системах различной дисперсности как тугоплавкой, так и легкоплавкой составляющих. Применяли грубые, мелкие и нанопорошки. Нанопорошки получали химико-металлургическим методом. В качестве тугоплавкой составляющей применяли порошки молибдена и вольфрама, легкоплавкой – медь и серебро

На прессовках, где применялась грубая тугоплавкая составляющая (размер частиц порошка 40÷50мкм), акустическая эмиссия характеризуется одиночными импульсами незначительной энергии. Аналогичная картина наблюдается на образцах с нановольфрамом (средний размер частиц около 30 нм). Однако в этом случае энергетическая насыщенность АЭ чуть выше.

Составы с промежуточным размером тугоплавкой составляющей (размер частиц порошка менее 5 мкм) проявляют достаточно интенсивную АЭ как в композиции с медью, так и с серебром. Излучение акустической энергии почти на всех составах синхронизировано с переходом легкоплавкой составляющей прессовки в жидкое состояние. Вероятно, импульсы АЭ возникают при сдвигах относительно друг друга тугоплавких частиц в процессе активизирующейся при предплавильных температурах ползучести легкоплавкой составляющей и при дальнейшей пропитке тугоплавкой матрицы уже расплавившимся жидким металлом, который, проникая во все поры, вызывает акустические колебания.

В большинстве случаев также наблюдается эмиссия после кристаллизации металла. Последнее объясняется релаксацией возникающих механических напряжений, возникающих в неоднородном материале (система состоит как минимум из двух фаз с различными коэффициентами теплового расширения) посредством пластической деформации в процессе охлаждения. В свою очередь хорошо известно, что пластическая деформация всегда сопровождается интенсивной акустической эмиссией.

Спектр сигналов АЭ при спекании порошковых прессовок, как при нагреве, так и при охлаждении содержит компоненты частотного диапазона 100 - 400 кГц, высокочастотные компоненты (выше 400 кГц) менее выражены.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-08-00175).

КОМБИНИРОВАННЫЙ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ И ГИДРОПИРОЛИТИЧЕСКИЙ» СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

С.С. Карпова, В.А. Мошников, Д.Б. Пинская

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

В последние годы повышенное внимание уделяется разработке газовых сенсоров, что обусловлено повышенной тревогой о здоровье человека и охране окружающей среды. Поскольку процессы детектирования газов происходят на поверхности, одним из главных требований к газочувствительным материалам является большое отношение поверхности к объему. Золь-гель процесс – это один из наиболее широко используемых методов для управляемого синтеза иерархических материалов с заданной морфологией, в том числе и с большой площадью поверхности. Все продукты золь-гель технологии являются фрактальными, а их фрактальная размерность служит показателем развитости поверхности. Безусловно, перспективными являются исследования по совместимости золь-гель метода с другими технологиями на наноуровне. Особый интерес представляет разработка технологических условий золь-гель процессов для получения материалов, обладающих развитой поверхностью, с последующим осаждением на них металлооксидных слоев гидропиролитическим методом.

В этом случае образование фракталов начинается в паровой фазе, и фрактальные объекты на этом иерархическом уровне получаются более мелкими. Кроме этого на строение этих фракталов большее влияние оказывает поверхность, на которой происходит процесс иерархической самосборки.

Наноструктурированные слои диоксида кремния были получены золь-гель методом. В качестве растворителей для приготовления золей были использованы этанол и бутанол. Исследования морфологии поверхности полученных слоев проводилось методом атомно-силовой микроскопии на нанолаборатории NTEGRA Therma (г. Зеленоград, NT-MDT) в полуконтактном режиме[1,2]. Обнаружено, что синтезированные слои состоят из отдельных кластеров размером от 50 до 200 нм, при этом сами кластеры являются неоднородными по своей структуре. По изображениям атомно-силовой микроскопии была оценена фрактальная размерность пленок диоксида кремния, которая составила 2,56 для образца, приготовленного с применением этанола и 2,94 для образца, приготовленного с применением бутанола. Таким образом, использование бутанола в качестве растворителя для приготовления золя способствует формированию наноструктур с большей площадью поверхности, а, следовательно, более перспективных для последующего осаждения газочувствительных металлоокисдных слоев из газовой фазы.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.), государственные контракты № П399 от 30.07.2009 г., № П2279 от 13.11.2009 г., № П1249 от 07.06.2010 г., а также проекта по программе «У.М.Н.И.К.» № 8196р/12649 от 30.06.2010.

[1] Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 10 (2009) 16-23.

[2] Moshnikov V.A. et al. Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 2020–2025.

ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО $NiFe_2O_4$ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

Т.С.Карпова[1], В.Г.Васильев[1], Е.В.Владимирова[1], Р.Ф.Самигуллина[1], А.П.Носов[2]

[1] Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург;
[2]Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
Geoma2006@yandex.ru

Метод Печини широко используют для синтеза ультрадисперсных сложных оксидных соединений. Исходными веществами служат нитраты металлов, водные растворы которых смешивают в стехиометрических количествах, и добавляют в полученный раствор лимонную кислоту $C_6H_8O_7$ (либо винную кислоту, глицин), которая, с одной стороны, образует комплексные соединения с исходными металлами, с другой стороны - является органическим топливом.

Синтез $NiFe_2O_4$ методом Печини описан рядом авторов, однако нигде не упоминается о лимитирующих факторах, ограничивающих получение ультра- и нанодисперсного продукта. Данная работа посвящена исследованию особенностей синтеза $NiFe_2O_4$ методом Печини, а именно: 1. Определению влияния pH раствора прекурсора на средний размер частиц феррошпинели;

2. Определению оптимальных режимов термообработки на разных этапах синтеза (температура упаривания золя до получения геля, режим термообработки геля до получения аморфного прекурсора, а также температура обжига прекурсора до получения конечного однофазного продукта).

Для синтеза $NiFe_2O_4$ методом Печини в водный раствор, содержащий нитраты металлов ($\nu(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$: $\nu(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$=2:1), и расчетное количество лимонной кислоты добавляли раствор NH_4OH, доводя значение pH раствора до 2, 7, 11. При этом происходило образование органических комплексов разного состава. После этого растворы упаривали на плитке до образования гелей при температуре плитки а) 60-70 °C, б) 450-530 °C. После упаривания гели самовоспламенялись и получался мелкодисперсный аморфный прекурсор. Полученный прекурсор обжигали при повышении температуры до а) 1100 °C, б) 900 °C. Средний размер частиц определяли по данным микрофотографий, полученных методом РЭМ.

При упаривании растворов прекурсоров с pH=2 и pH=7 на плитке, нагретой до 60-70 °C однофазный продукт образуется после обжига при 900 °C (длительность – 5 часов). При этом получаются ультрадисперсные частицы со средним размером порядка 230 нм. При упаривании прекурсора с pH=11 на плитке, нагретой до 60-70 °C температура образования однофазного $NiFe_2O_4$ – 1100°C. При этом средний размер частиц равен 160 нм. При упаривании прекурсоров с 1) pH=2; 2) pH=7; 3) pH=11 на плитке, нагретой до 450-530 °C однофазный продукт образуется после обжига при 1) 900 °C; 2) 900 °C; 3) 1100°C. При этом получаются нанодисперсные порошки со средним размером частиц 1) 85 нм; 2) 88 нм; 3) 70 нм. Причина значительных различий среднего размера частиц $NiFe_2O_4$ – характер горения образующегося геля: при pH=11 температура горения геля максимальна (420 °C), длительность горения минимальна (15 сек).

Лимитирующими факторами для получения наноразмерных частиц является 1) температура, при которой происходит выпаривание: оптимально поддерживать температуру плитки при температуре 450-530 °C; 2) pH раствора: оптимально поддерживать в растворе сильнощелочную среду с pH=11.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Е.В. Владимирова, Т.С. Карпова, В.Г. Васильев

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
Geoma2006@yandex.ru

Наноразмерные металлы находят все более широкое применение в виде порошков, пленок, покрытий, дисперсий и т.д. Несмотря на то, что в настоящее время существует много способов получения наночастиц металлов, большое внимание уделяется поиску новых недорогих, простых, малоэнергозатратных методик. Предложенный в данной работе способ термогидролиза в контролируемой атмосфере достаточно универсален и позволяет получать в наноразмерном состоянии как металлы, так и их простые и сложные оксиды.

Метод термогидролиза основан на том, что при одновременном воздействии температуры и водяного пара соли летучих кислот подвергаются гидролизу с образованием соответствующих оксидов. Для проведения химической реакции термогидролиза, важно, чтобы один из продуктов взаимодействия находился в газообразном состоянии. Это позволяет уносить продукт реакции вместе с током водяного пара и газа-носителя. Для этой цели лучше всего подходят соли летучих кислот (хлориды, фториды). В зависимости от природы газа-носителя, можно создавать окислительную или восстановительную атмосферу. В окислительной атмосфере (кислород, воздух) после прохождения реакции термогидролиза образуется оксид соответствующего металла, в восстановительной (водород) - металл. При правильно подобранных условиях полученные таким образом металлы обладают высокой химической активностью и находятся в ультрадисперсном состоянии.

Для получения нанопорошка никеля в качестве исходной соли использовали шестиводный кристаллогидрат хлорида никеля. Восстановительную атмосферу создавали в самом реакторе. Для этого на дно реактора помещали активированный уголь, который при взаимодействии с водяным паром образует смесь оксида углерода (II) и водорода. Для подбора оптимальных условий синтеза были проведены реакции термогидролиза при температурах 500 ºС, 600 ºС, 700 ºС и 800 ºС. Установлено, что термогидролиз начинается уже при 500 ºС. Однако, этой температуры недостаточно для конверсии углерода и создания восстановительной атмосферы. Поэтому при температуре ниже 700 ºС образуется оксид никеля или смесь оксида никеля и металлического никеля. С повышением температуры термогидролиза уменьшается время синтеза и исчезает примесь оксида. При термогидролизе выше 700 ºС образуется однофазный никель.

Исследована зависимость морфологии порошка от условий синтеза. Установлено, что при 700 ºС частицы имеют шарообразную форму и размеры около 100 нм. При повышении температуры синтеза происходит сильная агломерация частиц, их укрупнение и срастание в кораллообразные поликристаллиты.

Таким образом, варьируя условия термогидролиза (температура, восстановительная атмосфера, скорость подачи водяного пара), можно в широких пределах изменять фазовый состав и морфологию образующихся частиц

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-96062-р-урал-а и программы Президиума РАН.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ КАРБИДА ТИТАНА

А.В. Касимцев, В.В. Жигунов[1], Н.Ю. Табачкова[2], М.И. Алымов[3], В.С. Шустов[3]

ООО «Метсинтез», г. Тула, metsintez@tula.net
[1]Тульский государственный университет, г. Тула, vzhigunov@rambler.ru
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, ntabachkova@gmail.com
[3]Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, alymov@imet.ac.ru
_Nemo_73@mail.ru

Среди тугоплавких карбидов переходных металлов IV, V и VI групп важное место занимает карбид титана благодаря высокой твердости и износостойкости. Особый интерес представляют монокристаллические нанопорошки карбида титана, имеющие также высокий уровень коррозионной стойкости в химических средах. Такие порошки могут стать основой пористых материалов для фильтрации агрессивных жидкостей и газов.

Одним из методов получения таких порошков является метод «восстановление – карбидизация» диоксида титана гидридом и карбидом кальция (гидридно-кальциевый метод), который заключается в термической обработке при температуре не более 1200 °С исходной смеси компонентов (TiO2, CaH2, CaC2) в результате чего образуется карбид титана и оксид кальция. Механизм этого процесса имеет сложный характер, но в целом может быть описан реакцией:

$$2TiO2 + CaC2 + 3CaH2 \rightarrow 2TiC + 4CaO + 3H2$$

Дальнейшая обработка продуктов реакции водой и соляной кислотой

позволяет удалить оксид кальция и получить конечный продукт – порошок TiC.

Изучение химического и фазового составов порошков TiC показало, что по содержанию углерода связанного (~19 % масс.), углерода свободного (≤0,1 % масс.) и параметру решетки (а = 0,4325 нм) гидридно-кальциевый TiC приближается к стехиометрическому TiC~1,0. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы представляют собой высокодисперсные монокристаллы с размерами не более 1 мкм, форма которых близка к кубической со скруглёнными ребрами, и их агрегаты. В результате опытов получены образцы порошков TiC со средним размером частиц ~ 700 нм (Sуд.= 1,8 м2/г), 400 нм (Sуд.= 3,2 м2/г), 130 нм (Sуд= 9,12 м2/г). Удельная поверхность Sуд порошка определялась методом тепловой десорбции (БЭТ) на установке TriStar.

Из порошков TiC со средним размером 130 нм методами прессования и спекания были изготовлены пористые образцы с открытой пористость до 50 %. Прессование образцов вели со связкой в виде добавки 5 % масс. поливинилового спирта. Спекание образцов проводилось в вакууме (10-2 Па) при температурах 1250 ÷ 1550 °С, что составляет (0,45 ÷ 0,53)·ТПЛ карбида титана. Это значительно ниже обычных температур спекания карбида титана, которые составляют, как правило, 2000 ÷2500 °С. Механическая прочность пористого TiC при испытаниях на трехточечный изгиб составила от 66 до 95 МПа.

Эти результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования монокристаллических порошков TiC, полученных гидридно-кальциевым методом, для получения прочных пористых материалов с открытой пористостью до 50 %.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{100-X}(CuO)_X$ В ИНТЕРВАЛЕ 80-300 К

М. А. Каширин

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
Mnitro@yandex.ru

Методом ионно-лучевого распыления мишени сплава $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ с неравномерно расположенными навесками CuO, были получены пленки гранулированого композита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(CuO)_{100-x}$, где $4 \leq x \leq 52$ ат%.

Исследование концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления и термоэдс в полученных композитах выявило ряд отличий от зависимостей, наблюдаемых в системах металл-диэлектрик (рис.1):

наличие на кривой электросопротивления локального минимума и максимума, совпадающего с максимумом на зависимости термоэдс, при различных концентрациях металлической фазы;

низкие значения удельного электрического сопротивления при малых концентрациях металлической фазы.

Помимо аморфных фаз $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ и CuO методами рентгеновской и электронной дифракции выявили наличие кристаллической меди в композите. Данный факт объясняет столь низкие значения электрического сопротивления пленок. На участке кривой при $9{,}6 \leq x \leq 16{,}2$ ат% наблюдается увеличение сопротивления, что является следствием общего уменьшения кристаллической меди в композите. При $x > 20$ ат% кривая $\rho(x)$ снова становится ниспадающей. Область порога протекания данной системы относительно $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ находится при 30-32 ат% .

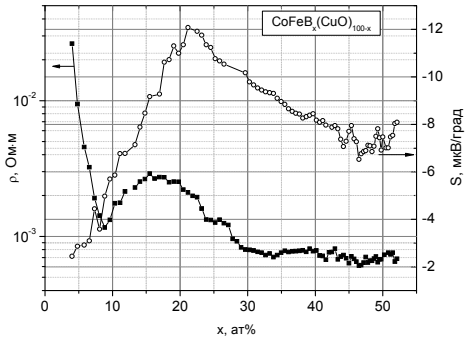


Рис 1. Зависимости термоэдс и удельного электросопротивления от концентрации металлической фазы для нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(CuO)_{100-x}$

Таким образом, установлено, что значения удельного электрического сопротивления и коэффициента термоэдс наногранулированных композитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(CuO)_{100-x}$ во многом определяются наличием свободной меди в матрице исследованного композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №10-02-90030).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА

В.М. Кийко, В.П. Коржов

Институт физики твёрдого тела РАН, г. Черноголовка
kiiko@issp.ac.ru

Интерметаллиды, в частности, алюминиды никеля и титана, занимая промежуточное положение между металлами и керамиками, по ряду параметров представляют уникальную группу материалов, перспективную для высокотемпературных применений. На реализцию их достоинств, таких как высокая прочность, высокий модули упругости, высокое сопротивление ползучести, относительно невысокая плотность, высокая стойкость к окислению некоторых соединений и другие и уменьшение или нейтрализацию таких недостатков, как хрупкость и недостаточная жаростойкость некоторых соединений, используя интерметаллиды в качестве компонентов неоднородных слоистых и (или) волокнистых структур, нацелена настоящая работа. Рассматриваемые структуры носят полумодельный характер с перспективой использования полученных результатов для изготовления жаропрочных материалов на основе указанных или иных интерметаллидов как в виде самостоятельных конструционных материалов, так и, например, в качестве матрицы жаропрочных композитов с многуровневой системой неоднородностей.

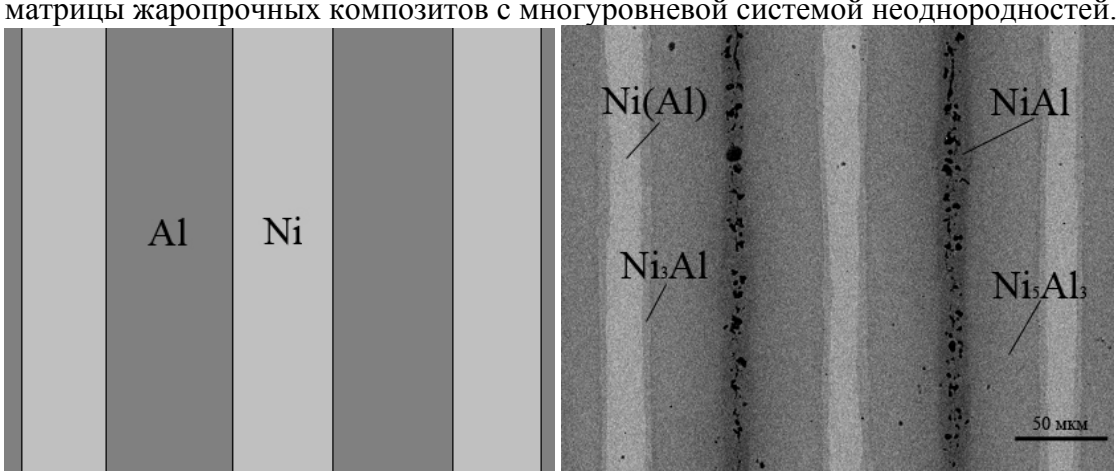


Рис.1. Заготовка из исходных компонетов (слева, схема) и структура получаемого материала.

Материал изготавливается из заготовки, представляющей пакет фольг Ni или Ti и Al, причем, Al в отдельных случаях использовался (и) в виде проволоки. Затем пакет подвергался высокотемпературной диффузионной сварке под давлением. На рис. 1 показаны структуры заготовки для Ni - Al и полученного из такой заготовки материала, изготовленного в режиме 20 МПа - 600 ^{o}C – 2 часа плюс 20 МПа - 1300 ^{o}C – 1 час. Получаемая многофазная структура включает чередование достаточно пластичной фазы твердого раствора Al в Ni и жаропрочных фаз интерметаллидов, таких как Ni_3Al и NiAl; кроме того, NiAl, выведенный на поверхность изделия, может выполнить роль плакирующего слоя. Подобным же образом изготавливается и материал из Ti и Al. Выбор исходных компонетов и их соотношений, геометрии структуры, режимов изготовления и т.д. открывает возможности получения материалов с заданным набором свойств.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ ЭРОЗИИ ЭЛЕКТРОДОВ В СИЛЬНОТОЧНОМ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

В.С.Койдан, Е.Е.Баркалов, М.Н.Казеев, В.Ф.Козлов, Ю.С.Толстов

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
koidan@nfi.kiae.ru

Представляются результаты экспериментального исследования эрозии поверхности электродов в сильноточном импульсном разряде. Основное внимание уделяется изучению продуктов эрозии, размеру образующихся при этом частичек, их элементному и химическому составу. Электроды из вольфрама и графита используются в экспериментах. Максимальный импульсный разрядный ток составляет 100кА и выше, а полная длительность синусоидально-затухающего тока составляет несколько десятков мксек. Частички продуктов эрозии имеют размеры от нескольких микрон до 50-100 нм. При мощных импульсных разрядах как в атмосфере ацетилена между вольфрамовым электродами, так и в атмосфере аргона, когда один из электродов вольфрамовый, а второй из графита, в продуктах эрозии образуются кластеры карбида вольфрама с размерами в десятки-сотни нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант № 08-08-00761.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО СОСТОЯНИЯ

Е.А. Колесников, И.И. Пузик, Н.Н. Степарёва, В.В. Лёвина, Н.И..Полушин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

eakolesnik2508@gmail.com

Целью работы являлось комплексное исследование влияния малых добавок оксидов группы железа и температуры прокаливания на кинетические закономерности процесса дегидратации $Al(OH)_3$, структурные характеристики и морфологию частиц образующегося α-Al_2O_3.

Нанопорошки гидроксида алюминия и гидроксидные $Me(OH)_x$-$Al(OH)_3$ композиции получали методами осаждения и соосаждения, соответственно из растворов нитратов группы железа и $Al(NO_3)_3$ щёлочью при постоянном pH.

В работе использовали методы термогравиметрии, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии; измерение удельной поверхности проводили методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Исследовали кинетические закономерности дегидратации гидроксидных образцов, а также последовательность фазовых превращений в неизотермических условиях, в интервале температур 20-1200^{0}С. По результатам исследований были выбраны температуры прокаливания образцов в изотермических условиях. Установлено влияние температуры процесса на дисперсность и морфологические характеристики получаемого наноразмерного α-Al_2O_3. Выявлено, что в присутствии малых добавок оксидов группы железа, наблюдается снижение температуры начала образования корунда и уменьшение размеров его частиц.

Определены условия получения безводного наноразмерного оксида алюминия для использования в составе связки при изготовлении алмазосодержащего инструмента.

ГИДРОСТАБИЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИОННО-УПРОЧНЁННАЯ ZrO_2 - CeO_2. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

А.Г. Колмаков, Л.В. Виноградов, В.И. Антипов А.В. Галахов, Е.Е.Баранов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва
kolmakov@imet.ac.ru

Представлены результаты исследований по созданию гидростабильной трансформационно-упрочнённой цирконий-цериевой керамики состава ZrO_2+12моль.%CeO_2, полученной на основе субмикронных наноструктурированных сферических порошков, синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза. Изучено влияние технологических параметров процесса на характеристики синтезированных порошковых частиц, а также исследована их склонность к спеканию.

Рентгенофазовый анализ (рис.1) позволил обнаружить в аэрозольных частицах наличие нанофрагментарной структуры со средним размером внутричастичных зерен ~10,7нм, что повышает активность порошков, и позволяет спекать их при более низких температурах. При этом, аэрозольные порошки, в отличие от ультрадисперсных порошков (УДП), в исходном состоянии не образуют прочных агломератов (рис.2) Благодаря нанофрагментарной структуре частиц в порошке средний размер зерна в структуре компакта (0,63мкм) оказывается меньше размера самих аэрозольных порошинок (0,84 мкм). При этом,

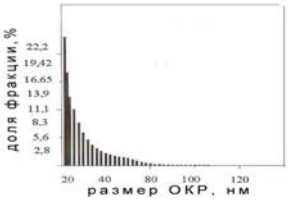


Рис.1 Распределение областей когерентного рассеяния в аэрозольных порошках состава ZrO_2+12моль.%CeO_2

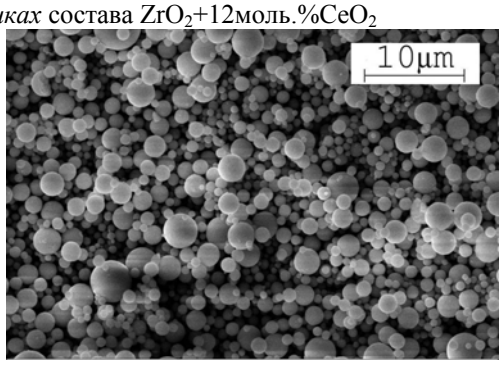


Рис.2. Электронно-микроскопический снимок аэрозольных порошков ZrO_2+12моль.%CeO_2

структура спеченных образцов керамики характеризуется однородным распределением равноосных зерен с невысоким разбросом их по размерам.

Механические испытания образцов из новой керамики показали, что их свойства близки по своим характеристикам к изделиям из УДП. Средний предел прочности составил 683 МПа, а трещиностойкость K_{Ic}=13,7 МПа·м$^{1/2}$. При этом, применение аэрозольных порошков не требует использования сложных и дорогих технологий компактирования. С другой стороны, керамика на основе аэрозольных порошков ZrO_2+12моль.%CeO_2 обладает повышенной стойкостью при работе в горячих растворах, что делает её чрезвычайно привлекательной для стоматологов, работающих в области современной дентальной имплантологии.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ПРИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ

Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов

Тверской государственный университет, г. Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Прилипая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их. Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции (жидкофазное спекание порошков в металлокерамике и силикатной технологии, сцепление частиц между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий) [1]. В данной работе методом Монте-Карло проведено моделирование равновесной формы перешейка между сферическими наночастицами (см. рис. 1).

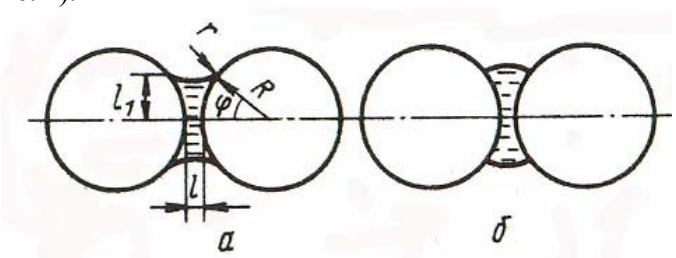


Рис. 1. Схема контакта двух сферических наночастиц.

При рассмотрении процесса коалесценции двух сферических частиц радиусом r и массой m и последующим плавлением для минимального диаметра частиц $d_{\min}$ было получено соотношение [2]:

$$d_{\min} = \frac{3\left[2\sigma_{sg} - \left(\rho_s/\rho_l\right)^{2/3}\sigma_{lg}\right]}{\rho_s\left[C_p\left(T_{melt} - T\right) + \lambda\right]}, \qquad (1)$$

где σ_{sg}, σ_{lg} - удельная поверхностная энергия границ раздел «твердое тело-газ» и «жидкость-газ», ρ_s, ρ_l - плотности твердой и жидкой фаз, C_p, λ, T_{melt} - теплоемкость, теплота плавления и температура плавления соответственно. Однако в расчетах с помощью соотношения (1), на наш взгляд, необоснованно не учтены размерные зависимости $\sigma_{sg}, \sigma_{lg}, T_{melt}, \lambda, C_p$. В данной работе проведен сравнительный анализ зависимостей минимального размера наночастиц меди от температуры отжига в вакууме без учета и с учетом размерных зависимостей термодинамических характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-03-00080-а) и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

1. Степанов Ю.Н., Алымов М.И. // Металлы. 2005. № 1. С. 34.

2. Алымов М.И., Аверин С.И., Коробанов А.А. // Перспективные материалы. 2006. №3. С. 53.

СИНТЕЗ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А. А. Комлев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, г. Санкт-Петербург

Brain86@bk.ru

В системе MgO-Al_2O_3-H_2O, одним из широко востребованных и перспективных материалов является магний-алюминиевая шпинель, применяемая при изготовлении керамических изделий с повышенными тепло-, механо-, коррозионной и радиационной стойкости.

На сегодняшний день большой интерес представляет получение порошка магний-алюминиевой шпинели нанометрового диапазона. Так как именно столь малые размеры обуславливают проявление наноматериалами их необычных свойств. Наиболее распространенный метод получения магний-алюминиевой шпинели предполагает спекание исходных компонентов по керамической технологии, но такой высокотемпературный способ не позволяет получать нанометровые размеры шпинельных зерен. Снижение температуры синтеза одно из необходимых условий, получения таких нанопорошков.

Для таких целей удобно применять гидротермальную обработку совместно осажденных гидроксидов металлов, так как сопряжение этих двух методов позволяет в широких пределах варьировать параметры синтеза (температура гидротермальной обработки, давление, состав гидротермальной среды, время изотермической выдержки, pH-осаждения).

В работе изучались особенности образования наночастиц магний-алюминиевой шпинели в гидротермальных условиях из соосажденных гидроксидов и изучение влияния примесного состава на их формирование.

Было показано, что синтез магний-алюминиевой шпинели начинается уже при 400°C и полностью заканчивается при 450°C. Размер областей когерентного рассеяния для полученного соединения составляет 40-50 нм (рис. 1).

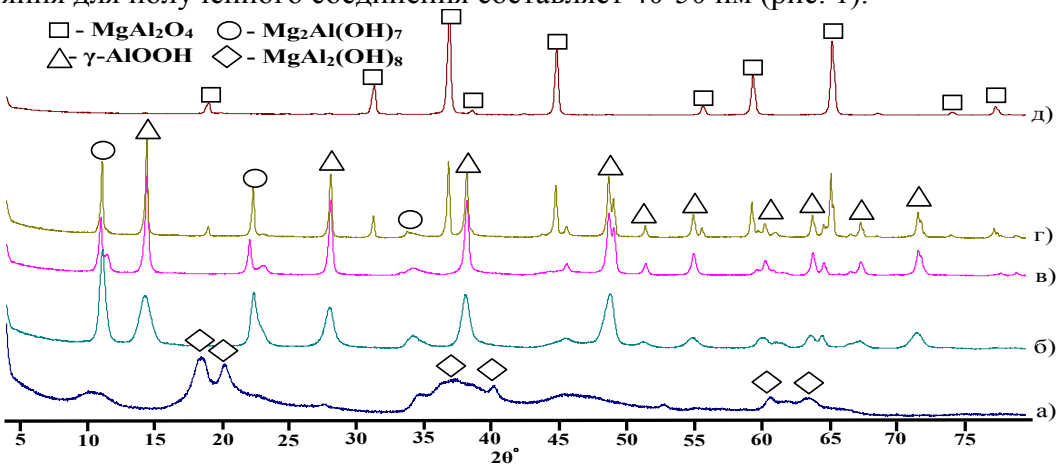


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы соосажденных гидроксидов, исходных а) и подвергнутых гидротермальной обработке при P=500 атм, времени изотермической выдержки 4 часа и T = б) 300°C, в) 350°C, г) 400°C, д) 450°C

Автор выражает благодарность за постоянное внимание к работе Гусарову Виктору Владимировичу.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ОРГАНОФИЛЬНОГО NA^+-МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ НАНОПЛАСТИНЫ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Н.А. Рахимова, А.В. Нистратов, В.Н. Арисова, С.В. Кудашев, С.Ю.Гугина

Волгоградский государственный технический университет, г.Волгоград
aspirant-vstu@yandex.ru

Среди наполнителей для получения полимерных нанокомпозитов особое место занимают минералы, обладающие выраженной анизотропией формы, высокой дисперсностью и емкостью катионного обмена. Вследствие чего, слоистый натриевый алюмосиликат монтмориллонит (ММТ), способный расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20-250 нм, обладает неоспоримыми преимуществами по сравнению с другими глинистыми материалами.

В качестве нанонаполнителя полимерной матрицы нами использовался композит ММТ с полифторированным спиртом $H(CF_2CF_2)_5CH_2OH$ со степенью теломеризации n = 5 – 1,1,11-тригидроперфторундеканол-1 (ПФС5) и диацетатом-ди-ε-капролактаматом меди $[Cu(H\underbrace{N(CH_2)_5C}(O))_2](OCOCH_3)_2$ (ДДКМ) с их содержанием в композите, % масс.: ММТ-ПФС5(24,33)-ДДКМ(4,02). В качестве полимерной эластомерной матрицы была использована отвержденная система на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), которые широко используются как перспективные материалы для разработки покрытий и герметиков. Изучение структуры полученных материалов проводили методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брэгга-Брентано («на отражение») на больших и малых углах дифракции и методом атомно-силовой сканирующей зондовой микроскопии.

Введение органофильного ММТ в материалы на основе ПСО приводит к резкому изменению вида дифрактограмм. Характер фоновой линии на малых углах дифракций позволяет предположить наличие относительно широкого распределения межплоскостных расстояний в ММТ при формировании микро- и нанокомпозиционных форм в системе эластомер-органофильный ММТ, что видно из соответствующего смещения базального рефлекса $2\theta = 7{,}07^0$, а также вторых и третьих порядков отражения в малоугловую область. В дифрактограммах полимерных образцов на больших углах Брэгга доминируют пять узких дифракционных пика в интервале углов $2\theta = 35{,}5\text{-}48{,}7^0$ наложенных на аморфное гало, изначально отсутствовавшие в немодифицированных эластомерах ввиду их аморфности. Это свидетельствует о значительном интеркалировании (внедрении) цепей матричного полимера в межслоевые пространства глины и формировании нано-центров, т. е. структурных элементов, образованных путем интеркаляции макромолекул в межслоевые наногалереи ММТ в объеме полимерной матрицы.

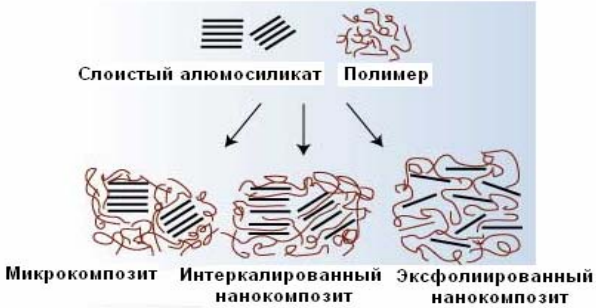
Некоторое уширение вторых и третьих порядков отражения рефлексов на малых углах Брэгга для материалов, наполненных ММТ-ПФС-ДДКМ свидетельствует о частичном снижении доли упорядоченных доменов для нанокомпозитов эластомер-органофильный ММТ и, вероятно, связано с приближением нанокомпозиционной системы к эксфолиационному типу деламинирования (дезинтеграции) нанослоев глины, что видно также и по характерному возрастанию упорядоченности рельефа поверхности полимерных наполненных образцов на микрофотографиях.

ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ЭКСФОЛИАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНО-ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Н.А. Рахимова, С.В. Кудашев

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград
aspirant-vstu@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатов, привлекают в настоящее время внимание исследователей различных стран. Макромолекулярные системы усиленные малыми частицами натриевого монтмориллонита (ММТ) характеризуются высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Указанный минерал способен расслаиваться на отдельные нанопластины размерами нанометрового порядка, что приводит к большей поверхности взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей:



В полимерной матрице макромолекулярные цепи способны проникать внутрь кристаллической структуры глины, т.е. *интеркалироваться* в нее. По мере насыщения межслоевых наногалерей макромолекулами матричного полимера они расширяются до пределов, ограниченных координационной способностью кристаллитов ММТ. При превышении этих пределов структура разрушается и наступает так называемая *эксфолиация*, т. е. дезинтеграция ММТ на элементарные нанопластины.

Нами показано, что введение ММТ, поверхностно модифицированного полифторированными спиртами-теломерами (ПФС) типа $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ со степенью теломеризации n=2-5, в такие полимерные матрицы как поли-ε-капроамид, полидиенуретановые эластомеры, тиоуретановые эластомеры и вулканизаты на основе полисульфидных олигомеров приводит к их существенному структурному фрагментированию, т. е. армированию полимерной матрицы малыми гидрофобными ММТ-частицами. В случае использования наполнителя ММТ-ПФС (n = 2) для модификации указанных полимерных систем не наблюдается интеркаляции макромолекул в нанослоевые галереи ММТ, что говорит о формировании совершенной структуры в композите ММТ-ПФС2.

В тоже время в ММТ-композиты с максимальной длиной перфторуглеродной цепи относительно легко интеркалируются макромолекулы матричных полимеров, формируя органо-минеральный нанокомпозит, однако ни в одном из случаях не наблюдалось полной эксфолиации нанослоев ММТ в полимерной матрице. Полученные структурно-фрагментированные макромолекулярные системы характеризуются повышенным комплексом механических и эксплуатационных характеристик.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА В ДИАПАЗОНЕ 0,2-30 МКМ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ТИТАН

И.А. Курзина[1], Ю.П. Шаркеев[2], Е.М. Окс[3], Э.В. Козлов[1]

[1]*Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, kurzina99@mail.ru;*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, sharkeev@ispms.tsc.ru;*
[3]*Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, oks@opee.hcei.tsc.ru*

Одним у путей повышения механических свойств титана и его сплавов является формирование по всему объему материала однородного ультрамелкозернистого / наноструктурного состояния методами интенсивной пластической деформации. Дальнейшее повышение ряда свойств может быть обеспечено за счет ионной имплантации специально подобранных легирующих элементов, обеспечивающих формирование в поверхностном слое мишени интерметаллидов. Влияние размера зерна мишени на формирование поверхностного ионномодифицированного слоя практически не изучены.

Представлены результаты исследования элементного состава, микроструктуры и механических свойств титана в различных структурных состояниях в исходном состоянии и после ионной имплантации алюминия. Образцы титана в различных структурных состояниях были получены из субмикрокристаллического титана ВТ1-0 отжигами в интервале 350-900ºС. Заданный температурный интервал отжигов позволил получить титан в различных структурных состояниях с размером элементов зеренно-субзеренной структуры в интервале 0,2-30 мкм. Для формирования субмикрокристаллического состояния в заготовках титана ВТ1-0 применяли комбинированный метод многократного одноосного свободного прессования (abc-прессование) с последующей многоходовой прокаткой в ручьевых валках при комнатной температуре и дорекристаллизационным отжигом. Средний размер элементов структуры (зернá, субзернá, фрагмента) титана после такой обработки составил 0,2 мкм.

Имплантацию образцов титана в различных структурных состояниях проводили ионами алюминия на ионном имплантере MEVVA–V.RU ((энергия - ~100 кэВ, доза облучения - 10^{17} ион/см^2, температура мишени - 100ºС). Исследованы закономерности массопереноса в зависимости от размера зерен. Обнаружено увеличение толщины модифицированных слоев с уменьшением размера зерен мишени. Анализируется зависимость глубины проникновения имплантируемых атомов алюминия от размера зерен исходных образцов мишени. Установлено, что при имплантации алюминия в титан в ионно-легируемом слое мишени формируются наноразмерные интерметаллиды Ti_3Al, локализованные на границах зерен. Рассмотрены физические закономерности формирования поверхностных слоев титана в условиях ионного облучения с включениями наноразмерных интерметаллидных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-01012_а.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ЛЕВИТАЦИОННО СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

И.О. Лейпунский, А.Н. Жигач, М.Л. Кусков, Н.Г. Березкина, Е.С. Зотова, Б.В. Кудров, И.В. Воронин[1], С.А. Горбатов[1]

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва, jan@chph.ras.ru,
[1]Научно Исследовательский Ядерный Университет МИФИ, г. Москва iv_voronin@mail.ru.

Левитационно-струйным методом получены опытные партии наночастицы серебра со средними размером от 30 до 100 нм и различными функциональными органическими и неорганическими покрытиями для модификации свойств поверхности: O2, акриловая кислота, пропионовая кислота, гексаметилдисилазан. Для улавливания частиц применены как стандартная методика улавливания на сухой матерчатый фильтр, так и методика улавливания наночастиц из потока непосредственно в высококипящие жидкости: Tri(propyleneglycol)butylether и 2-Butyloxyethylacetat.

Полученные образцы наночастиц серебра (с фильтра, из жидкости и с дополнительного фильтра после прохождения через жидкость) изучались методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности по криогенной адсорбции азота (БЭТ) и масс-спектрометрического анализа.

Анализ результатов этих исследований показывает существенное влияние модифицирующих покрытий на распределение частиц по размерам, удельную поверхность, агломерацию и дисперсность в жидкости. Улавливание частиц непосредственно в жидкость позволяет производить сепарацию частиц по размерам и улучшать их диспергируемость в виде суспензии в жидкости. Масс-спектральный анализ наночастиц с покрытием позволил выявить некоторые особенности формирования функционального покрытия на поверхности наночастиц серебра.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПАРАЦЕТАМОЛА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕМ

Н.В. Кутаев, А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, А.Ю. Манаков,

В.В. Болдырев, М.А. Михайленко, А.С. Юношев, А.А. Огиенко,

А.С. Стопорев, А.И. Анчаров, А.Ф. Ачкасов, А.В. Ильдяков, А.А. Бурдин,

Н.А. Туманов, С.В. Ильдяков.

Новосибирский государственный университет, НОЦ "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии"; Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН; Институт гидродинамики СО РАН; Институт Цитологии и Генетики СО РАН, г.Новосибирск

nikolaykutaev@yandex.ru

Парацетамол (N-(4-гидроксифенил)ацетамид) – широко используемый ненаркотический анальгетик, оказывающий также противовоспалительное и жаропонижающее действие. Для него известно несколько кристаллических полиморфных модификаций, одна из которых (моноклинная *Форма I*) термодинамически устойчива, легко получается, но не может прессоваться в таблетки без вспомогательных веществ - наполнителей, а другая (ромбическая *Форма II*) - легко прессуется в таблетки без наполнителей, лучше растворяется, но невоспроизводимо получается в фазово чистом виде и, что хуже всего, метастабильна и самопроизвольно превращается в моноклинную форму при хранении. Возможность получения прессуемых форм парацетамола, которые были бы устойчивы при хранении, привлекает большой интерес как научного сообщества, так и фармацевтических компаний.

Нами предложен новый способ получения моноклинного парацетамола, основанный на сублимационной сушке замороженных растворов парацетамола в смесях «легкокипящая жидкость (ацетон, тетрагидрофуран) - вода» с клатратообразованием. Использование данных смесей растворителей приводят к увеличению растворимости парацетамола в рабочих растворах; также, образование клатратных гидратов кубической структуры II (КС-II, молярное отношение легкокипящая жидкость-вода 1:17) в этих системах при низких температурах, дает возможность проводить вакуумную сушку в условиях, когда в широком интервале концентраций и температур сосуществуют только твердые фазы.

Данный метод позволил получать образцы чистого парацетамола в виде высоко дисперсного порошка термодинамически устойчивой *Формы I*, которые легко прессуются в таблетки без использования вспомогательных веществ и характеризуются улучшенной кинетикой растворения по сравнению с моноклинным парацетамолом (реактив).

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

С.Е. Кушнир, М.О. Волкова, А.И. Гаврилов, Л.А. Трусов, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
kushnirsergey@gmail.com

Материалы на основе гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для изготовления постоянных магнитов и высокочастотных устройств. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Такие частицы перспективны для создания магнитных жидкостей. В магнитных жидкостях на основе неагрегированных анизотропных частиц в магнитном поле возникает эффект линейного дихроизма, т.е. пропускание линейно поляризованного света в такой среде зависит от величины магнитного поля и его ориентации относительно вектора поляризации.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза коллоидных растворов гексаферрита стронция, обладающих дихроизмом в магнитном поле.

Синтез проводили с использованием двух методов: стеклокерамического и гидротермального. Были получены пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция со средним диаметром до 250 нм. Путём ультразвуковой обработки частиц в 1% уксусной кислоте были получены прозрачные коллоидные растворы.

Исследование магнитных свойств коллоидных растворов показало, что зависимость намагниченности от напряжённости магнитного поля полностью обратимо, т.е. частицы в растворе поворачиваются под действием магнитного поля. В магнитном поле 200 Э происходит практически полная ориентация частиц в одном направлении (плоскости пластин перпендикулярны полю).

В коллоидных растворах, содержащих наночастицы с коэрцитивной силой более 1000 Э, наблюдали изменение оптического пропускания во внешнем магнитном поле. При приложении магнитного поля (H) вдоль пучка света (K) происходит уменьшение пропускания. В случае ориентации H перпендикулярно K пропускание увеличивается. При использовании поляризованного света оптическое пропускание раствора зависит от угла между векторами поляризации света (E) и H. Если вектора E и H параллельны, то пропускание коллоидного раствора увеличивается, в случае их перпендикулярной ориентации пропускание падает. Для полученных коллоидных растворов максимальное отношение оптической плотности в различных направлениях при 550 нм в поле 114 Э составляет 3,7. Время реакции такой системы на магнитное поле составляет ~1 мс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (16.740.11.0201) и РФФИ (10-03-00694).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА БОРОГИДРИДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТИОНОВ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

В.Ф. Левченко, М.Ю. Шеремет, Ф.А. Попов

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
polanscki@yandex.ru

В настоящее время ведутся активные исследования полимерных систем, содержащих серебро в наноразмерной форме. Одним из подобных веществ является т.н. «синее серебро» - продукт частичного восстановления катионов серебра, связанных с полиакриловой кислотой. Ранее нами сообщалось о получении «синего серебра» в водном растворе сополимера акриловой кислоты и акриламида.

Целью данной работы являлось исследование процесса борогидридного восстановления катионов серебра в присутствии сополимера акриловой кислоты и акриламида.

Синтез сополимера проводили по известной методике. Проводили комплексообразование сополимера акриловой кислоты и акриламида со свежеприготовленным оксидом серебра. Восстановление осуществляли свежеприготовленным раствором борогидрида натрия. Спектры поглощения записывали в диапазоне концентраций восстановителя от 10^{-3} до 10^{-6} М.

Использование малых концентраций восстановителя (10^{-6}М) приводит к увеличению поглощения исследуемых образцов в УФ-области, что, вероятно, связано с образованием малых кластеров состава Ag_4^{2+} и продуктов их димеризации. Увеличение концентрации борогидрида натрия до 10^{-4} М приводит к появлению широкой полосы поглощения в области 600 нм и плеча в области 450 нм. Появление длинноволновой полосы поглощения (ДПП) связано с образованием «синего серебра», вызванным линейным упорядочением кластеров серебра на полимерной матрице. Плечо в области 450 нм, по-видимому, обусловлено поглощением частиц коллоидного серебра. При дальнейшем увеличении концентрации восстановителя интенсивность ДПП снижается, в то время как интенсивность полосы при 450 нм резко возрастает, что вызвано восстановлением кластеров и их последующей коалесценцией с образованием наночастиц серебра.

В ходе исследований было установлено, что положение и интенсивность полос поглощения определяется степенью восстановления катионов серебра. Показано, что ранних стадиях восстановления количество кластеров серебра существенно превосходит количество образующихся наночастиц. Последующее восстановление приводит к коалесценции кластеров и увеличению количества наночастиц.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЕЙ

Д.С. Манякина, Ф.С. Сенатов, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

la-777@yandex.ru

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к оксидным нанопорошкам, различные свойства которых можно использовать для улучшения физико-механических, трибологических и иных свойств полимерных композиционных материалов.

В данной работе была изучена возможность синтеза нанопорошков оксидов марганца и оксида цинка методом механохимии для последующего их использования в качестве модифицирующих добавок к полимерам.

Оксид цинка – это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной, которая при переходе в наносостояние увеличивается и, следовательно, расширяет спектр поглощения. Хорошее поглощение УФ-излучения нанопорошками оксида цинка может быть использовано для защиты различных полимеров от деградации под действием УФ-излучения, что в сочетании с прочностными свойствами позволяет создать уникальные конструкционные материалы. Оксид марганца, полученный в наносостоянии, может быть использован в качестве компонента композиционного материала, улучшающего его механические свойства. И оксид цинка и оксид марганца могут быть использованы в качестве вулканизирующего агента для тиоколовых герметиков.

Для получения оксидов марганца и цинка предложен и опробован метод их механохимического синтеза из солей металлов. Суть метода заключается в проведении твердофазной реакции между солями, в результате которой образуется требуемый оксид и солевая матрица, предотвращающая агрегацию частиц и далее отмывающаяся. Проводилась механоактивационная обработка навески соли в планетарной мельнице в присутствии фазоразделителя $NaNO_2$, который играет роль солевой матрицы, что ведет к уменьшению вероятности встречи частиц образующегося оксида, а, следовательно, к снижению их агломерации. За ходом реакции следили путем измерения давления и температуры непосредственно внутри механореактора – стального барабана – при помощи радио-датчика, передававшего сигналы на компьютер, на котором велся обсчет входящих данных.

Анализ полученных нанопорошков цинка и оксида марганца проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термогравиметрического и калориметрического анализа, анализа распределения частиц по размерам. По данным анализа величины удельной поверхности методом БЭТ средний эффективный размер частиц марганца составил 20 нм. Средний размер частиц оксида цинка не превышал 60 нм.

Показано, что предложенная методика позволяет получать ультрадисперсные порошки оксидов, в том числе в размере менее 100 нм. Принципиальное отличие разработанного метода от известных заключается в том, что процессы синтеза оксидов и их диспергация протекают в одну стадию.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Е.В. Медведева, С.С. Александрова, Т.А. Белых

Институт электрофизики Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, lena_p@bk.ru

В докладе приводятся результаты изучения наноструктурных состояний, возникающих в приповерхностных объемах ГЦК-металлов в процессе ионного облучения. Для диагностики таких состояний был применен метод полевой ионной микроскопии. Для анализа дефектной структуры облученного материала привлекался специально разработанный компьютерный программный комплекс, позволяющий моделировать полевые ионные изображения. Объектом взаимодействия с ускоренными пучками ионов аргона (E=20 кэВ, флюенс 10^{17} ион/см^2 и плотность тока 200 мкА/см^2) служила чистая платина (99.98 %). Бомбардировка ускоренными ионами производилась в направлении, параллельном оси образца-острия.

Эффект наноструктурирования, как поверхности, так и приповерхностного объема ионно-имплантированной платины изучен в зависимости от расстояния от облученной поверхности. Изучение соответствующих экспериментальных данных позволило определить размеры блоков, обнаружено, что характер распределения блоков по размеру определяется расстоянием от облученной поверхности. В приповерхностных слоях облученного материала средний размер блоков составляет около 1 нм. При удалении от облученной поверхности размер блоков монотонно возрастает, и на расстоянии 20 нм от поверхности средний размер блоков составляет более 3 нм. Применение компьютерного моделирования ионных изображений позволило получить информацию об углах разориентировки наноблоков. Установлено, что границы блоков являются малоугловыми, величина угла разориентировки не превышает 6±2°. Можно предположить, что блочная структура при облучении образуется путем формирования дислокационных стенок при превышении критической величины плотности дислокаций, являющихся результатом эволюции точечных дефектов [1], в объеме материала.

Установлено, что оптимальным режимом для создания наноструктурированного приповерхностного слоя в Pt является облучение до флюенса F=10^{17} ион/см^2. При таком режиме облучения, с одной стороны, формирование наноблочной структуры наблюдается, в отличие от F=10^{16} ион/см^2 [2], на значительных (не менее 20 нм) расстояниях от облученной поверхности, а с другой стороны, не сопровождается образованием вакансионных пор, которые мы наблюдали при F=10^{18} ион/см^2 [3]. Ионно-лучевое формирование таких наноструктурных состояний может оказаться перспективным для создания материалов с улучшенными поверхностными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-96003-р_урал_а).

Список литературы

[1] М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971.—367 с.

[2] В.А. Ивченко, Е.В. Медведева. // Изв. Вузов. Физика. 2009. № 8/2, с. 410-412.

[3] В.А. Ивченко, Е. В. Медведева // Известия РАН. Серия физическая, 2010, том 74, № 2, с. 287–290.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРОШКИ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.И. Миляева, Д.В. Кузнецов, С.Д. Муратов, Ф.С. Сенатов

s-milyaeva@mail.ru[1],
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»", г. Москва

В настоящее время в качестве фильтров для ультрафиолетового излучения, используемых, в частности, в различных косметических продуктах, широко применяют субмикронные порошки оксидов цинка и титана. В данной работе исходным материалом являлся ультрадисперсный порошок оксида цинка со средним размером частиц 20 нм. Модифицирование нанопорошка проводилось в водном растворе силана, обеспечивающим формирование на поверхности частиц мономолекулярного силанового слоя. В качестве образца сравнения использовался субмикронный порошок оксида цинка со средним размером частиц 400 нм.

При помощи ИК-спектрометрии был проведен качественный анализ, который заключался в выявлении связи Zn-O-Si на поверхности частиц. По результатам данного анализа было выявлено наличие прочной связи между молекулой силана и поверхностью наночастицы.

Атомно-эмисионной спектроскопией был проведен количественный анализ, целью которого являлся анализ степени покрытия нанопорошка оксида цинка молекулами силана. По результатам анализа установлено, что степень покрытия поверхности оксида цинка силаном составляет 60 %.

Стабильность коллоидной взвеси исходного и модифицированного нанопорошка оксида цинка оценивалась по величине дзета-потенциала частиц. Были получены следующие результаты: для исходного нанопорошка оксида цинка величина дзета-потенциала составила – 17,6 мВ, а для модифицированного – 45,3 мВ, т.е. лучшей стабильностью в растворе обладают частицы оксида цинка, модифицированного силаном.

Отличительной особенностью нанопорошков является их склонность к агрегированию в связи с большой избыточной поверхностной энергией. Следствием агрегирования наночастиц в водной среде является снижение рассматриваемых оптических свойств, что отражается на спектрах пропускания. Модифицирование поверхности оксидных частиц снижает степень агрегирования, а, следовательно, ведет к достижению лучших оптических свойств. Наилучшими оптическими свойствами обладает модифицированный нанопорошок оксида цинка. Он практически не пропускает УФ-излучение, но при этом наблюдается более резкое возрастание пропускания в видимой области спектра по сравнению с немодифицированным и субмикронным порошком.

Таким образом, модифицирование поверхности наночастиц силаном приводит к увеличению пропускания видимой области спектра при сохранении способности к полному поглощению УФ-излучения. Эти свойства позволяют считать силанированные нанопорошки оксида цинка перспективным материалом для применения в качестве фильтра ультрафиолетового излучения в косметических препаратах и различных полимерах.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP

Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, К.О. Знаменков, С.Г. Дорофеев, Т.А.Кузнецова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
n.mordvinova@gmail.com

Синтез и исследование квантовых точек (КТ) A3B5 является крайне актуальной задачей в связи с их низкой токсичностью, что позволяет использовать такие соединения в живых организмах, к примеру, в качестве малотоксичных биометок, обладающих люминесценцией в диапазоне прозрачности биологических тканей.

В настоящее время синтез коллоидных квантовых точек A3B5 является довольно сложным и длительным процессом, в котором используются дорогостоящие прекурсоры, поэтому поиск и разработка альтернативных, простых и экономически выгодных методов синтеза качественных КТ A3B5 является актуальной задачей.

В настоящей работе разработан новый, сравнительно простой метод синтеза КТ InP в органических неполярных растворителях с использованием фосфина в качестве прекурсора фосфора и карбоновых кислот в качестве стабилизаторов. Предложены способы введения легирующих добавок, в частности меди, в КТ InP. Найдены оптимальные пути выделения и очистки полученных образцов КТ от исходных реагентов. Изучена зависимость размера и оптических свойств полученных растворов КТ InP от условий синтеза, а также влияние отжига образцов при разных температурах на их свойства.

Показано, что полученные коллоидные растворы обладают экситонной люминесценцией при примерно 700 нм. Из спектров оптического поглощения получено, что отжиг очищенных образцов приводит к смещению экситонного пика поглощения в красную область, что говорит об увеличении размеров нанокристаллов. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) показала, что форма полученных наночастиц близка к сферической, а их размер меняется в пределах 3-6 нм в зависимости от условий их получения и постсинтетической обработки. Данные по размеру частиц хорошо согласуются с результатами, полученными из уширения рентгенограмм и из положения пиков экситонного поглощения. Результаты рентгеновской и электронной дифракции говорят о высокой степени кристалличности синтезированных нанокристаллов.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕЛОКСИКАМА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ

С.А. Мызь, А.С. Стопорев, А.Г. Огиенко, В.А. Дребущак, Н.А. Туманов, А.С. Юношев, А.Ю. Манаков, Т.П. Шахтшнейдер, Е.В. Болдырева

Новосибирский государственный университет, НОЦ "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии"; Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН; Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; Институт гидродинамики СО РАН, г.Новосибирск

apenina@solid.nsc.ru

Мелоксикам относится к группе нестероидных противовоспалительных средств, для увеличения терапевтической эффективности которых необходимо увеличить их биологическую доступность, т.е. добиться как можно большей растворимости и скорости растворения. Одним из способов решения данной проблемы является получение смешанных кристаллов мелоксикама с дополнительными компонентами, с использованием таких методов как твердофазный синтез, испарение, обработка ультразвуком, плавление, которые, однако, не всегда приводят к положительному результату.

Ранее нами был разработан метод получения «стеклообразной фазы» [1], при температурном отжиге которой могут образовываться метастабильные полиморфные модификации молекулярных кристаллов. В настоящей работе мы сообщаем о разработке способа получения смешанных кристаллов мелоксикама, основанный на быстром охлаждении раствора, содержащего оба исходных компонента (мелоксикам и дополнительный компонент) в требуемом соотношении, с отделением образующейся при используемом способе охлаждения т.н. «стеклообразной фазы», с последующим удалением растворителя сублимацией. Эффективность данного метода в приложении к системам «мелоксикам-дополнительный компонент» была нами проверена синтезом смешанных кристаллов с янтарной и малоновой кислотами, которые ранее были получены твердофазным синтезом и структурно охарактеризованы как нами, так и другими авторами. Полученные нашим способом двойные соединения представляют собой поликристаллические образцы с размером частиц < 1 мкм.

С использованием данного способа нами было впервые получено двойное соединение мелоксикама с аскорбиновой кислотой в виде поликристаллических образцов с размером частиц < 100 нм.; состав и устойчивость данного соединения были определены с использованием методов РФА и ДСК. Следует отметить, что ранее во всех попытках получения этого соединения с использованием других методов, в результате получалась двухфазная смесь исходных компонентов.

[1] A.Yu. Manakov, A.G. Ogienko, A.V. Kurnosov, A.I. Ancharov, E.V. Boldyreva, A.S. Yunoshev. X-ray diffraction studies of metastable phases in the glycine-water system // XVIII International Synchrotron Radiation Conference, Novosibirsk, Russia, July 19-22, 2010. p.51.

СИНТЕЗ АЗИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КОНЪЮГАЦИИ С БИОМОЛЕКУЛАМИ

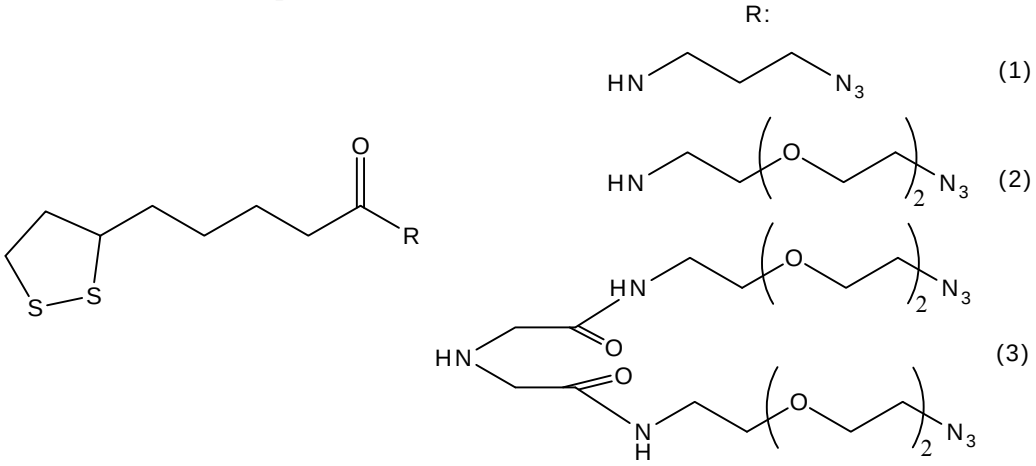
М.Ю. Татульченков[1], А.Р. Набиуллин[2], В.В. Шманай

[1]*Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь*
[2]*Институт физико-органической химии НАН Беларусии, г. Минск, Беларусь*
nabiullin@ifoch.bas-net.by

Золотые наночастицы (ЗНч) обладают стабильностью, низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью, что обуславливает их применение в биологии и медицине. Для рассмотренных областей применения необходима функционализация наночастиц биомаркерами, что требует разработки специальных реагентов и методов модификации.

Немаловажное значение для конъюгации ЗНч с биомолекулами имеет реакция Хьюсгена–Мельдаля–Шарплесса (катализируемое Cu(I) циклоприсоединение азидов и алкинов). Синтез подобных конъюгатов требует получения ЗНч, несущих азидную функцию и, следовательно, синтеза модифицирующих реагентов, содержащих азидную и тиольную группы.

Нами были получены (3-азидопропил)амид липоевой кислоты (1), (8-азидо-3,6-диоксаоктил)амид липоевой кислоты (2) и разветвлённый линкер бис(((8-азидо-3,6-диоксаоктил)карбамоил)метил)амид липоевой кислоты (3).



Данные соединения содержат дисульфидную группу, предназначенную для связывания с поверхностью золота, и азидную группу, обеспечивающую функционализацию наночастиц.

Полученными реагентами модифицировали ЗНч и исследовали их устойчивость в водной среде. Установлено повышение стабильности раствора модифицированных ЗНч с увеличением сродства линкера к воде. Вещество (1) активно взаимодействовало с золотом, но из-за гидрофобности его структуры наночастицы мгновенно агрегировали с образованием раствора тёмно-синей окраски. Далее, в течение получаса формировался сероватый осадок и раствор обесцвечивался. Вещество (2) содержит гидрофильный фрагмент триэтиленгликоля, что позволяет стабилизировать наночастицы в водном растворе на время, необходимое для конъюгирования с биомолекулами. ЗНч, модифицированные реагентом (3), обладают максимальной стабильностью.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТА ПАУЛИНГИТА

О. Ю. Голубева, Е. А. Николаева

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, e1ena_nikolaeva@mail.ru.

Цеолиты - группа каркасных алюмосиликатов, щелочных и щелочноземельных металлов. Особенностью структуры цеолитов является их нано-пористое внутреннее строение. Нанопористая структура, содержащая активные обменные катионы, определяет уникальные адсорбционные, катионообменные и каталитические свойства этих минералов, которые одновременно обладают высокой кислотоустойчивостью и термостабильностью. Цеолиты способны сорбировать катионы и молекулы различных веществ. Благодаря наличию свободного объема и высокой пористости цеолиты могут быть использованы в качестве наноконтейнеров и нанореакторов, как осушители газов и сред, для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в строительстве.

Разнообразное применение синтетических цеолитов требует разработки путей для их совершенствования, изучения механизмов образования и синтеза новых структур.

Наиболее часто в каталитическом крекинге и гидрокрекинговых процессах используют синтетические цеолиты типа Y. К цеолитам типа Y относиться паулингит $(K_2Ca)_{76}[Al_{152}Si_{520}O_{1344}]\sim700H_2O$, по своей структуре это один из самых сложных цеолитов. Он содержит 2016 атомов элементарной ячейки, образующих 7 различных нанополостей. Паулингит характеризуется очень большим значением доли свободного объема (около 0.5 $см^3 *см^{-3}$), а величина свободного диаметра 8-членных колец, посредством которых полости в паулингите объединяются в систему каналов, составляет 3.6 Å.

Сложность строения паулингита представляет перспективность его применения в различных областях, что вызывает большой интерес для их изучения. В настоящее время структура и свойства паулингита остаются практически не исследованы, детального исследования влияния различных факторов на его кристаллизацию не проводилось.

Целью данной работы являлось изучение полей кристаллизации, условий формирования и влияния разных факторов на образование цеолитов из гелей состава $xSiO_2:Al_2O_3:(0.067x)Na_2O:yK_2O:(0.2x-y)TEA:0.3Na_2SO_4:15xH_2O$, где TEA - катион тетраэтиламмония. В ходе работы было изучено действие различных факторов на синтез цеолитов и их влияние на конечный продукт кристаллизации.

По полученной диаграмме полей кристаллизации синтетического паулингита, можно сделать вывод о том, что исследуемая область составов является областью кристаллизации цеолитов со структурами паулингита, бета, филлипсита, мерлиноита, морденита, гаронита, шабазита, эрионита. Кристаллизация указанных фаз определяется в значительной мере температурой синтеза.

Полученные результаты показали, что, изменяя условия синтеза, конечный продукт кристаллизации из одинаково приготовленных гелей будет разным. Такой исход синтеза объясняется метастабильностью синтетических цеолитов и их переходом в более стабильные формы. Повышение температуры и длительности синтеза приводит к образованию более стабильных фаз.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА И α-ФАЗЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

И.В. Николаенко, Н.А. Кедин, А.А. Пельц, Н. А. Полякова, Г.П. Швейкин

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург
nikolaenko@ihim.uran.ru

В настоящее время вызывают интерес твердые сплавы, полученные на ультрадисперсных и нанофазных материалах со специальными функциональными характеристиками. Использование в твердых сплавах кобальта приводит к улучшению вязкости сплава и уменьшению его чувствительности к толчкам и ударам. Из таких сплавов в основном изготавливают быстрорежущий инструмент.

В данной работе решалась задача по получению ультрадисперсных порошков металлического кобальта или его оксида путем низкотемпературной обработки электромагнитным полем свежеосажденных гидроксидов.

Свежеосажденные осадки гидроксида кобальта и дигидрата оксалата кобальта были полученны осаждением из водных растворов солей азотнокислого и оксалата кобальта водным раствором гидроксида натрия путем десорбции на инертном носителе – ацетиленовой саже. Получили $Co(OH)_2$ с неправильной гексагональной плотной упаковкой со структурой подобной брукиту, а $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ α- фаза моноклинной структуры. Удельная поверхность порошков гидроксида и дигидрата оксалата кобальта составляла 167,68 и 12,17 $м^2/г$ соответственно. Размер частиц и морфология приведены на рис. 1 а и б.

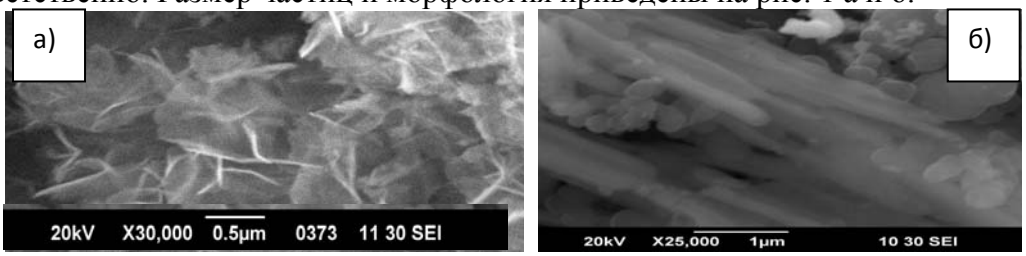


Рис. 1. Морфология частиц: а) $Co(OH)_2$; б) $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Снимки получены с помощью растрового электронного микроскопа JSM – 6390LA.

Термообработку порошков проводили электромагнитным полем на частоте 2450 МГц и частоте 700 Вт при температурах 300-1000°С и выдержке 15 минут. Во время термолиза наблюдали спекание пластинчатых частиц гидроксида кобальта и разрушение нитей дигидрата оксалата кобальта с формированием мелких частицы округлой формы в окислительной среде - оксида кобальта (Fd-3m, a= 8.082 Å), и α- фазы металлического кобальта – в восстановительной среде (Fm-3m, a= 3.541 Å). Размер частиц полученных порошков варировался в диапазоне 50-200 нм. Удельная поверхность порошков гидроксида кобальта во время термолиза снижается до 60 $м^2/г$, дигидрата оксалата кобальта увеличивается до 48 $м^2/г$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО КЗТС г. Кировград Свердловской области.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИК С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А.В. Москвичева, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Д.Н. Котков, Ю.Г.Лопатин, А.В. Нохрин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород

nokhrin@nifti.unn.ru

В работе обсуждаются перспективы использования технологии электроимпульсного плазменного спекания (в иностранной литературе - Spark Plasma Sintering, SPS-technology) для формирования высокоплотной нано- и ультрадисперсной структуры в конструкционных и многофункциональных металлах, композитах и керамиках. Основная идея метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) стоит в высокоскоростном (до 2000 °С/мин) нагреве порошкового материала в вакууме или инертной среде, путем пропускания импульсного тока (сила тока 5000 А, длительность импульса 3.3 мс) через пресс-форму с одновременным приложением давления (до 100 МПа).

Предварительные исследования продемонстрировали заметное преимущество метода ЭИПС перед обычными методами спекания (перед горячим прессованием и свободным спеканием предварительно спрессованных заготовок без давления). Близкая к теоретической, малый размер зерна и высокие эксплуатационные характеристики ЭИПС-материалов, позволяют отнести их к новому классу материалов, получение которых невозможно с использованием традиционных технологий. Следует подчеркнуть, что ЭИПС происходит с большим выигрышем во времени и существенным снижением оптимальной температуры спекания, что, в свою очередь, имеет принципиальное значение для спекания наноматериалов.

В работе описаны результаты экспериментальных исследований структуры и механических свойств широкого круга металлических (W-Cu, W-Ni-Fe, Ir, Mo, ферромагнетики Nd-Fe-B, термоэлектрики $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и др.), керамических ($A1_2O_3$, Si_3N_4, SiC, WC, NB, TiB_2, $Al_5Y_3NbO_{12}$, ZrB_2, ZrO_2, Y_2O_3, ZnO, AlN, B_4C и т.д.) и композиционных ($A1_2O_3$+SiC, Al_2O_3+ZrO_2, TiN-TiB_2, Si_3N_4+SiC, WC-Co-TaC и др.) материалов, спеченных методом ЭИПС. Показано, что ЭИПС является уникальной технологией по созданию нового класса высокоплотных нано- и ультрадисперсных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

В работе обсуждаются механизмы ЭИПС металлических и керамических материалов. Показано, что ключевым аспектом в процессе спекания этим методом является возможность обеспечения очень высокой скорости нагрева образцов, при которой принципиальное значение приобретают аспекты, связанные с неравновесностью: это и неравновесные и нестационарные тепловые и электрические поля, и неравновесное состояние основных элементов дефектной структуры (вакансий, межзеренных и межфазных границ).

Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А.В. Москвичева, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Д.Н. Котков, Ю.Г.Лопатин, А.В. Нохрин, А.В. Пискунов, С.В. Шотин, Н.В. Сахаров

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород

nokhrin@nifti.unn.ru

В работе описаны результаты исследований структуры и свойств нано- и ультрадисперсных композиционных керамик на основе оксида алюминия, высокоплотная структура которых сформирована методом высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания (в иностранной литературе используется термин «Spark Plasma Sintering»).

Метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) является новым шагом в развитии высокотемпературных методов консолидации порошковых материалов, основанным на принципе нагрева образца и пресс-формы пропусканием последовательности импульсов электрического тока. Этот метод сочетает в себе такие важные для активирования спекания факторы, как высокая скорость нагрева, вакуум и приложение к образцу гидростатического давления, положительное влияние каждого из которых на ускорение процесса спекания доказано применением в течение десятилетий.

Для спекания керамик используется установка DR. SINTER model SPS-625 производства «SPS SYNTEX INC.» (температура спекания до 2500 ºС, скорость нагрева до 2500 ºС/мин, усилие пресса до 100 кН, импульсный ток до 5000 А, длительность импульса 3.3 мс, защитная среда – вакуум или инертный газ, автоматическое управление температурой и гидростатическим давлением, прецизионный дилатометр).

Показано, что в чистой керамике Al_2O_3 без добавления активаторов спекания (традиционно получаемой при температурах более 1700 ^oC) оптимальная температура ЭИП-спекания может быть снижена до 1250÷1400 ^oC, что позволяет формировать высокоплотную (плотность ρ=3.95 г/см^3) однородную структуру с малым размером зерна (d=100-200 нм) и высокими прочностными свойствами (твердость H_v=20-21 ГПа, трещиностойкость K_{1c}=4.0-4.4 МПа·м$^{1/2}$).

Описаны результаты исследований возможности повышения характеристик трещиностойкости в нанокомпозитах на основе Al_2O_3 за счет введения нанодисперсных частиц (SiC, ZrO_2, Ti(C,N) и др.), а также оптимизации режимов электроимпульсного плазменного спекания. Показано, что формирование в керамиках на основе оксида алюминия высокоплотной нанокомпозиционной структуры с использованием метода ЭИПС позволяет обеспечить одновременное повышение твердости и трещиностойкости.

Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА

С. Н. Гриняев, А. В. Нявро, В. Н. Черепанов, А. П. Копцев

Томский государственный университет, г. Томск.
nevr@phys.tsu.ru, vnch@phys.tsu.ru

Наноразмерные алмазные порошки, получаемые путем охлаждения продуктов детонации парами воды, методами газового разряда или фазового превращения графита в алмаз, представляют интерес для использования в СВЧ электронике, а также в медицине [1]. Свойства наноалмазов сильно зависят от состояния поверхности, поскольку доля поверхностных атомов составляет десятки процентов. Поэтому изменение химического состояния поверхности позволяет модифицировать свойства наноалмазов в требуемом направлении.

В настоящей работе методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки РЭЯ (8*8*8) проведен расчет электронных состояний периодического массива “сферических” наноалмазов, содержащих 5, 17, 29, 35, 47, 71, 87 и 99 атомов углерода, расположенных в последовательных координационных сферах. Параметр решетки наноалмазов брался таким же, как и у природных алмазов (0.356 нм). Анализ кластерных состояний показал, что в согласии с характером поверхностных зон объемного кристалла нижние заполненные электронами энергетические уровни полностью перекрывают запрещенную зону алмаза. При этом с ростом числа атомов углерода электронная структура кластеров становится все более подобной зонной структуре и интегральным характеристикам алмаза. Вместе с тем положение верхних заполненных электронами кластерных уровней сравнительно слабо меняется с ростом числа атомов (рис.1), что свидетельствует о закреплении уровня Ферми.

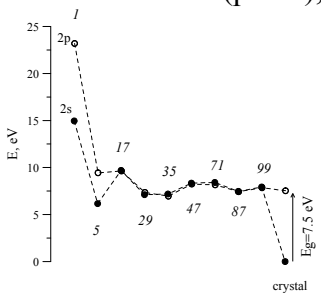


Рис.1 Верхние заполненные (частично или полностью) электронами уровни (полные кружки) и нижние пустые уровни (открытые кружки) “сферических” углеродных нанокластеров.

На рис. 1 приведены также уровни изолированного атома углерода (2s, 2p) и положение краев запрещенной зоны кристалла алмаза в центре зоны Бриллюэна $E_g(\Gamma_{15v} \rightarrow \Gamma_{15c})$.

Полученные результаты показывают, что электронные свойства наноалмазов сильно зависят от природы поверхности, а вследствие близкого положения заполненных и пустых состояний могут поглощать свет в широком спектральном диапазоне, вследствие чего могут использоваться как эффективные аккумуляторы энергии.

[1] Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение. Сб. трудов Первого Международного симпозиума „Детонационные наноалмазы: получение, свойства и применение“. ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 4.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Т.И Панова, Л.В.Морозова, И.Г.Полякова, О.А.Шилова

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, г. Санкт-Петербург
morozova_l_v@mail.ru

Нанокристаллические порошки диоксидов циркония и гафния являются перспективными материалами для создания сенсоров, носителей катализаторов, обратимых аккумуляторов тепловой энергии.

Цель данного исследования – изучение особенностей синтеза нанокристаллических порошков ZrO_2 и HfO_2 методом химического осаждения гидроксидов и разработка технологии получения дезагломерированных нанопорошков-прекурсоров.

На первом этапе работы экспериментальным путем были установлены оптимальные условия для получения малоагломерированных высокодисперсных осадков гидроксидов циркония и гафния : 1) осаждение необходимо проводить при pH≥7, требуемый уровень pH поддерживается путем введения NH_4Cl в раствор осадителя; 2) процесс осаждения осуществлять при температуре

–6°C; 3) скорость осаждения гидроксидов должна быть минимальной ($V_{ос.}$=0.02 см^3/с) 4) целесообразно интенсивное перемешивание образующегося осадка гидроксида для замедления процесса коагуляции осаждаемых частиц; 5) время нахождения осадков в маточном растворе после завершения процесса осаждения должно быть минимальным, чтобы исключить образование “жестких» агломератов в процессе старение осадка. Учет этих факторов при синтезе позволил достигнуть необходимой степени химической, гранулометрической и фазовой однородности гидроксидов циркония и гафния, а также снизить размер агломератов в осажденных гидроксидах до 0.7-1.0 мкм.

На втором этапе синтеза, используя ультразвуковую и криохимическую обработку осажденных гидроксидов циркония и гафния, было выявлено значительное снижение степени агломерации продуктов осаждения и получены ксерогели с узким распределением частиц по размерам (30-50 нм) и удельной поверхностью 110-130 м^2/г. Это дало возможность сократить продолжительность процесса кристаллизации ксерогелей в два раза и получить нанокристаллические порошки-прекурсоры ZrO_2 и HfO_2 в интервале температур 450-500°C со средним размером кристаллитов ~2-3 нм. На основании данных РФА установлено, что при повышении температуры диоксиды циркония и гафния сохраняют свое наносостояние до 1400°C и средний размер кристаллитов синтезированных ZrO_2 и HfO_2 не превышает 50 нм.

СИНТЕЗ НОВЫХ МИКРОСТРУКТУР В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

Н.А. Смоланов, Н.А.Панькин

Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева, г. Саранск
smolanovna@yandex.ru

Цель работы – исследование фазового состава, морфологии и магнитных свойств порошка (сажи, пыли), полученного на охлаждаемой подложке при распылении титана дугой постоянного тока в среде азота и ацетилена.

В докладе приведен обзор исследований структур, полученных в процессах распыления металлов дуговым методом, который является одним из способов синтеза ультрадисперсных и наноструктурированных порошков тугоплавких материалов [1,2]. В ряде работ выделяются три этапа процесса образования пылевых частиц: фаза начального роста (нуклеация), коагуляция и насыщение. Вопрос о механизме и месте их образования часто остается невыясненным. Предполагается, что микрочастицы, агрегаты и нанокластеры фуллереновой сажи формируются на поверхности камеры, а ассоциаты, состоящие из фуллеренов и фуллереноподобных частиц, формируются в объеме дуговой камеры [2].

Изучение морфологии порошков и их элементного состава проводилось на электронном микроскопе ЛЭТИ, фазовый состав – на дифрактометре ДРОН-6, магнитные свойства - на радиоспектрометре PS 100.X.

Фазовый анализ указывает на присутствие в порошках, по крайней мере, четырёх фаз, которые различаются содержанием кислорода, углерода, азота в титане и типом кристаллической решетки. Обсуждаются возможные процессы в металлической плазме при подаче газов, приводящие к образованию частиц различной формы, в частности, из-за взаимодействия капель и твердых микрочастиц с газами-реагентами [6]. Зародышами нашего порошка (сажи), вероятно, являются микрокапли титана, возникающие в прикатодной области и кристаллизующие в твердые сажевые частицы на стенках вакуумной камеры. Область когерентного рассеяния сажевых частиц - наиболее плоские участки их внешних слоев, образующиеся при соударении друг с другом и стенкой камеры. Рекомбинация металлической плазмы на подложке и стенках вакуумной камеры может также привести к образованию наноструктурных элементов.

Анализ ЭПР - спектров показал, что порошки характеризуются магнитными свойствами с различными g-факторами. Особенностью ЭПР спектра исследуемых порошков является нецентральность примесных ионов.

Полученные данные о морфологии частиц, их фазовом составе и магнитных свойствах обсуждаются с привлечением модели роста углеродных структур из нанокапель металла, пересыщенных углеродом.[4] и «механизма карбидного цикла» образования капсулированных частиц металла [4,5].

Литература

Кареев И.Е., Бубнов В.П., и др. //ЖТФ, 2009, т.79, вып. 11, с.134-137.

Алексеев Н.И., Афанасьев Д.В., и др. // ФТТ, 2008.-Т. 50.- Вып. 5, с.945-953.

Кареев И.Е., Бубнов В.П., и др. //ЖТФ, 2009, т.79, вып. 11, с.134-137.

Чесноков В.В., Буянов Р.А.//Крит. техн. Мембраны.-2005.-№4(28),с. 75.

Буянов Р.А., Чесноков В.В. Хим. в интер. уст. разв., 2005, вып.13, с.37-40.

Третьяков Ю.Д. Микро и наномир совр. материалов. М.: Химфак МГУ, 2006, 69 с.

ИЗУЧЕНИЕ ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ

Л.А.Пасечник, В.М.Скачков, С.П.Яценко

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г.Екатеринбург
pasechnik@ihim.uran.ru

Самым сильным модификатором зерненной структуры слитков сплавов является скандий. Образующийся в предкристаллизационный период микрокристаллы Al_3Sc имеют кристаллическую решетку $L1_2$ в полном соответствии с решеткой алюминия. Это является определяющим высокой эффективности модифицирующего действия скандия. Появление первых кристаллов Al_3Sc в расплаве приводит к измельчению зерна слитка. причем это превышение концентрации выше критической (над точкой эвтектики) всего на >0.01% Sc приводит к образованию первичных частиц Al_3Sc, что приводит к предельному измельчению зерна алюминиевого сплава. При исследовании влияния малых количеств скандия на свойства жидкого алюминия (Поппель П.С. и др.) установлено возникновение в расплаве плотных микрогруппировок атомов алюминия вокруг атомов скандия и с увеличением его содержания в расплаве возрастает плотность и размеры этих группировок. Эти группировки и оказывают модифицирующее действие на алюминий. Однако имеются некоторые сплавы на алюминиевой основе (Al - 30%Be - 5%Mg) в которых добавки скандия оказывают лишь незначительное влияние на улучшение механических свойств сплавов за счет измельчения зерен бериллиевой составляющей (Молчанова Л.В.).

В данной работе исследовано влияние механического воздействия разных скоростей центрифугирования на разделение фракционного состава и воздействия высоких скоростей кристаллизации на алюминиевые сплавы со скандием, цирконием и гафнием, получаемых путем высокотемпературных обменных реакций алюминия со фторидно-хлоридными расплавами щелочных металлов, содержащими соответствующие редкие металлы. После синтеза расплав солей отделяли, и сплав кристаллизовали в массивной изложнице. Слитки плавили, нагревали до 850ºС и подвергали центрифугированию в цилиндрических тиглях из алунда. Время жидкого состояния образца было достаточным, чтобы крупные частицы сели на дно. В зависимости от исходного содержания в сплаве Sc, Zr или Hf величина кристаллов и игл в осадке была различной. Выделение включений в малую область осадка возможно уже при скоростях вращения 1000 об/мин. Шлаковые включения солевого расплава с Hf, и даже Zr могут попадать на дно. Грубую очистку от взвешенных примесей можно осуществлять в отстойных центрифугах. При скоростях центрифугирования 3000 об/мин диаметр мельчайших частиц оставшихся в расплаве не превышает 400 нм, что согласуется с законом Стокса. Снятием капель расплава на охлажденную жидким азотом медную пластину позволяет проследить зависимость растворимости редкого металла от температуры расплава, что согласуется с диаграммами состояния двойных систем. Структуры слитков изучались методами электронной и оптической микроскопии, а также измерялась микротвердость образцов.

Работа выполнена при поддержке Президиума УрО РАН и РФФИ грант № 10-03-96039-р_урал_а.

НАНОПОРОШКОВЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МАНГАНИТЫ: ДИСПЕРСНОСТЬ, СТРУКТУРА И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА

А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф.Ревенко, В.А. Турченко,

Ю.С. Прилипко В.Я.Сычева, Я.М. Гуфан[1]

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк
[1]НИИ Физики Южного Федерального Университета России, г. Ростов-на-Дону
alpash@mail.ru

Среди наноструктурированных материалов повышенный интерес вызывают нанопорошковые редкоземельные манганитоперовскиты с дискуссионной природой колоссального магниторезистивного эффекта. В работе прогрессивными технологиями совместного осаждения азотнокислых солей и золь-гель методом были получены и синтезированы при различных температурах (600-1000°C) были получены нанопорошки двух систем: I – $Nd_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$, II - $La_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$. Рентгеноструктурным (РС), низкотемпературной адсорбцией (БЭТ), электронной микроскопией (ЭМ), резистивным (ρ), магнитными (χ, ЯМР ^{55}Mn) и магниторезистивным (MR) методами исследовали структуру и области когерентного рассеяния, уд. поверхность ($S_{уд}$) и размер (D) наночастиц, уд. сопротивление ρ, абсолютную дифференциальную магнитную восприимчивость (4πNχ), спектры ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивный эффект $MR=\Delta\rho/\rho_o=\rho_o - \rho_H/\rho_o$ в интервале 77–400 К.

Для интервала D=10–30 nm получено хорошее согласование между размером однодоменных наночастиц, определенных различными методами (БЭТ, РС и ЭМ). Для больших (80 nm) многодоменных частиц наблюдается расхождение размеров, определенных микроскопом и рентгеном.

Показано (рис1), что повышение температуры синтеза приводит к увеличению размера наночастиц от 10 nm (600°C) до 80 nm (1000°C), плотности прессовок (P=1 GPa) от γ=3.58 г/см^3 до 3.86 г/см^3 , ферромагнитного момента Mn от 1.5 до 3 μв, магниторезистивного эффекта в 3 раза и к резкому (на порядок) уменьшению ρ. Низкотемпературный MR эффект объяснен преобладанием механизма туннелирования на межчастичных контактах.

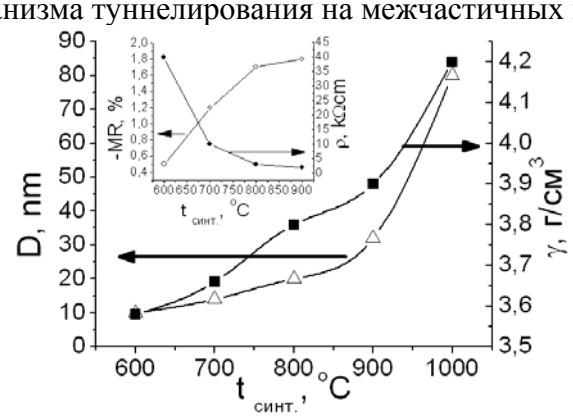


Рис. 1. Влияние температуры синтеза на размер наночастиц (1), плотность прессовок (2), уд. Сопротивление (3) и магниторезистивный эффект $Nd_{0.6}Sr_{0.3}Mn_{1.1}O_3$.

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.В. Петровская, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, А.П. Кощеев, С.А.Хатипов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова им. Л.Я. Карпова, г. Москва
petrovskaya@cc.nifhi.ac.ru, koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1]. Разработанные технологии позволяют производить УДА в промышленных масштабах. Детали технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, слабо влияют на средний размер алмазных наночастиц (4-6 нм), однако существенно влияют на химический состав и структуру функционального слоя на поверхности частиц [2].

В работе приведены результаты исследований триботехнических характеристик полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УДА при использовании УДА, синтезированных в различных условиях.

Использованы коммерчески доступные УДА двух типов (СН-7 и К-2), различающихся как условиями детонационного синтеза, так и технологией химической очистки [2]. Для модификации химии поверхности УДА использована термообработка в вакууме и в присутствии кислорода. Химию поверхности УДА характеризовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили по единой технологии, включающей механическое диспергирование порошкообразной смеси ПТФЭ (марка ПН-90) и 2,5 вес.% УДА в мельнице ножевого типа, прессованием смеси с последующим спеканием заготовок на воздухе. Трибологические испытания проводили в кинематической схеме палец-диск (Ra=0.15, HRc=40) без смазки при нагрузке 5 МПа и скорости скольжения 1 м/с. Степень кристалличности полимерной матрицы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что присутствие УДА приводит к повышению износостойкости ПТФЭ-композита. Однако, этот эффект существенно зависит от типа УДА. Для наполнителей СН-7 и К-2 износ на этапе установившегося трения различается в 6 раз. Обнаружена также зависимость степени кристалличности ПТФЭ от типа использованного УДА-наполнителя.

На основе результатов сравнительного масс-спектрометрического исследования функционального покрова частиц УДА в исходном и модифицированном состоянии установлена наиболее вероятная причина обнаруженного эффекта, связанная с концентрацией и структурой кислородсодержащих поверхностных групп в УДА.

Обсуждаются возможные механизмы влияния состава и структуры функциональных поверхностных групп в УДА на свойства ПТФЭ-композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

1. В.Ю. Долматов. Российские Нанотехнологии, т. 2, с. 19-37, 2007.
2. А.П. Кощеев. Российский Химический Журнал, т. 52, №5, с. 88-96, 2008.

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ δ′-FeOOH, *IN SITU* СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

А.Ю. Поляков, Т.А. Соркина, А.Е. Гольдт, И.В. Перминова, Е.А. Гудилин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

a.yu.polyakov@gmail.com

На сегодняшний день магнитные наночастицы оксидов железа находят широкое применение в различных областях биологии и медицины, в частности в качестве эффективных биосовместимых контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии. Основной проблемой приготовления магнитных препаратов является быстрая агрегация наночастиц как в водных суспензиях, так и при хранении в сухом виде. Кроме того, гидрофобные частицы оксидов железа быстро улавливаются ретикулоэндотелиальной системой и выводятся из организма, что не позволяет достичь необходимых диагностических или терапевтических эффектов. В связи с этим необходима стабилизация магнитных наночастиц биосовместимыми гидрофильными разветвлёнными макромолекулами, в качестве которых в настоящей работе были предложены природные макромолекулы ГК.

Важной особенностью настоящей работы является синтез магнитных наночастиц фероксигита (δ′-FeOOH) непосредственно в растворах гуминовых кислот, который позволяет контролировать агрегацию наночастиц с начального момента их образования. Указанная особенность выгодно отличает предложенный способ *in situ* стабилизации от описанного в литературе метода диспергирования в растворах гуминовых кислот предварительно синтезированных наночастиц.

В результате работы была показана эффективность стабилизации магнитных наночастиц δ′-FeOOH гуминовыми кислотами по предложенной методике как во время синтеза в водных растворах, так и после высушивания образцов. По данным просвечивающей электронной микроскопии и спектрам рентгеновского поглощения было установлено, что гуминовые кислоты взаимодействуют с поверхностью наночастиц, не встраиваясь в их кристаллическую структуру, и, таким образом, играют роль «наноконтейнеров». Данные Мёссбауэровской спектроскопии и магнитных измерений показали, что наночастицы, стабилизированные гуминовыми кислотами, сохраняют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре благодаря предотвращению агломерации магнитных кристаллитов с размерами до 30 нм. В то же время нестабилизированные частицы, формируют крупные (до 400 нм) агрегаты и проявляют ферримагнитные свойства. Полученные результаты открывают возможности разработки новых магнитно-резонансных контрастных агентов, обладающих высокой биосовместимостью, на основе суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа, стабилизированных гуминовыми кислотами.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЯДРО/ОБОЛОЧКА CdSe/CdS

А. В.Попело, Р. Б.Васильев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

anpopelo@gmail.ru

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы привлекают возрастающий интерес как основа нового класса функциональных материалов для оптоэлектроники. Уникальное сочетание физических свойств этих объектов, такие как размерно-зависимые оптические и электронные свойства, высокая энергия связи экситона, эффективная люминесценции в видимом диапазоне обуславливает перспективность использование коллоидных квантовых точек для создания фотовольтаических, термоэлектрических и фотоэмиссионных приборов. Наращивание кристаллической оболочки позволяет создавать коллоидные нанокристаллы ядро/оболочка, при этом контролируемо изменять их оптические и электронные свойства. Подобные коллоидные гетероэпитаксиальные структуры характеризуются высокими квантовыми выходами люминесценции, значительной фотостабильностью, большими коэффициентами экстинкции.

В данной работе были синтезированы коллоидные нанокристаллы ядро/оболочка CdSe/CdS. Пассивации поверхностных электронных состояний ядер CdSe приводит к значительному увеличение квантового выхода люминесценции, кроме того, наблюдается увеличение фотостабильности полученных квантовых точек CdSe/CdS.

Коллоидные квантовые точки CdSe/CdS были синтезированы методом роста в неполярном высококипящем растворителе октадецен исходя из олеата кадмия и триоктилфосфин халькогенида в качестве прекурсоров. Полученные образцы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии. В процессе роста оболочки сульфида кадмия происходит изменение формы нанокристаллов от сферической к пирамидальной. Данные рентгенофазового анализа подтверждают механизм эпитаксиального наращивания. С использованием метода оптической спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии была охарактеризована серия CdSe/CdS с различной толщиной оболочки. Показано, что в ходе роста оболочки происходит спектральный сдвиг на 50 нм первого экситонного максимума поглощения и максимума люминесценции в красную область спектра. Установлено немонотонная зависимость квантового выхода люминесценции от толщины оболочки. Анализ спектров поглощения образцов CdSe/CdS показал, что при наращивании оболочки сульфида кадмия значительно увеличивается оптическая плотность на длинах волн меньше 500 нм, что связано с вкладом поглощения оболочки. Оптическая плотность, отвечающая экситонному переходу в оболочке, примерно на порядок превышает оптическую плотность, соответствующую экситонному переходу в ядре. Были определены коэффициенты экстинкции для первого экситонного максимума $6\cdot10^5$ $М^{-1}см^{-1}$ и на длине волны 350 нм $1\cdot10^7$ $М^{-1}см^{-1}$, что позволяет рассматривать данные коллоидные нанокристаллы как абсорберы фотонов для солнечных батарей.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

В.П. Попов, Л.В.Морозова, Т.И Панова

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова, г.Санкт-Петербург
morozova_l_v@mail.ru

Получение и исследование веществ в наноразмерном состоянии является одной из актуальных проблем в современном материаловедении. Нанокристаллический диоксид циркония представляет особый интерес в качестве модельного объекта, изменяющего свою структуру и свойства (электрические, механические) в зависимости от размера частиц и температуры.

Цель настоящей работы – синтез нанокристаллического ZrO_2 и исследование особенностей его электронного переноса на воздухе и в аргоне.

Нанопорошок ZrO_2 синтезирован методом химического осаждения гидроксида циркония из раствора азотнокислого цирконила водным раствором аммиака (pH=7, T= –6°C) с последующим высушиванием при 100°C. Полученный ксерогель замораживали при температуре –25°C (20 ч) для снижения степени агломерации и обжигали при 700°C для полной дегидратации и разложения гидроксида циркония.

По данным БЭТ и РФА термообработанный порошок имеет площадь удельной поверхности ~130 м^2/г и средний размер кристаллитов тетрагональной фазы (t'–ZrO_2–70 %) составляет 6 нм, а моноклинной (m–ZrO_2 –30 %) – 12 нм.

Исследование температурной зависимости удельной электропроводности (**σ**) синтезированного диоксида циркония проводили на компактах в интервале температур 20-1000°C. Измерена равновесная электронно-дырочная проводимость нанокристаллического ZrO_2 на воздухе и в аргоне и установлен преимущественно поверхностный механизм электрической проводимости.

На основании изучения характера температурной зависимости **σ** нано-ZrO_2 на воздухе и в аргоне высказано предположение, что величина удельной электропроводности нанокристаллического диоксида циркония ($\boldsymbol{\sigma_{общ}}$) складывается из трех составляющих: $\boldsymbol{\sigma_{общ}=\sigma_p+\sigma_c+\sigma_n}$. В температурном интервале 350–500°C преобладает проводимость p–типа ($\boldsymbol{\sigma_p}$), интервал 500–700°C характеризуется собственной проводимостью ($\boldsymbol{\sigma_c}$), а при температуре выше 700°C имеет место проводимость n–типа ($\boldsymbol{\sigma_n}$). Выявлено, что появление в интервале температур 500–700°C собственной проводимости ZrO_2 связано с протеканием окислительно–восстановительной реакции с образованием новой фазы: ZrO_2<==> «ZrO» + ½ O_2, где зародыши «ZrO» содержат слабосвязанные электроны, которые скачкообразно перемещаются по катионам циркония и обеспечивают проводимость n–типа в нанокристаллическом диоксиде циркония.

Установлено взаимное влияние структурного моноклинно-тетрагонального перехода и электронного p–n перехода на удельную электропроводность нано-ZrO_2.

Оценены равновесные параметры p– и n–переноса и сформулированы рекомендации для возможных применений нанокристаллического ZrO_2 в качестве резисторов, термисторов и датчиков давления кислорода.

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ APCVD С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

В.С. Попов, Р.Г. Павелко, В.Г.Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва
v_sevastyanov@mail.ru

Диоксид олова широко известен в качестве чувствительного материала для газовых сенсоров. Среди методов получения тонких пленок SnO_2, химическое парофазное осаждение при атмосферном давлении (APCVD-метод) обладает рядом преимуществ. Основными из них являются: простота аппаратурного оформления, удобство управления параметрами получаемых пленок, а также, такими важными для хемосенсорики характеристиками как, возможность нанесения покрытий на подложки со сложной топографией, высокая чистота получаемого покрытия и возможность получения материала с высокой удельной поверхностью. Ограничивает применение метода сравнительно небольшая номенклатура прекурсоров.

Низкие температуры синтеза одно из необходимых условий получения наноструктурированных материалов, поэтому координационные соединения олова, переходящие в газовую фазу без термодеструкции при сравнительно низких температурах и при этом имеющие температуру разложения гораздо меньшую температуры плавления целевого материала, перспективны для синтеза оксида олова через газофазные процессы.

Целью работы являлся синтез краунсодержащих (18К6, 15К5) летучих прекурсоров диоксида олова при взаимодействии дихлорида олова с краун-эфирами в присутствии β-дикетонов и уксусной кислоты с последующим выделением и идентификацией летучих оловосодержащих продуктов взаимодействия.

Полученные соединения идентифицированы методами ИК, РФА. Установлены условия препаративной сублимации. Исследовано термическое поведение синтезированных соединений на совмещенном ТГА/ДТА/ДСК термоанализаторе SDT Q600, на основе чего выбраны условия проведения APCVD эксперимента.

На подложках из полированного кремния методом APCVD в атмосфере аргона получены покрытия с соотношением (по данным масс-спектрального анализа) Sn : O = 3 : 1, в потоке воздуха - Sn : O = 1 : 4.

По данным сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии покрытия представляют собой расположенные в один слой частицы размером 60-100 нм, представляющими собой агрегаты более мелких (30-40 нм) частиц, при этом форма частиц в зависимости от условий синтеза может быть близка к сферической, продолговатой с выраженными гранями и без них.

Синтезированные соединения апробированы в качестве прекурсоров для получения сенсорных материалов методом AACVD, которые показали значительную чувствительность на диоксид азота при испытании в сенсорных устройствах.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НАНОЧАСТИЦ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ, МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА СВС-СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИКЕЛИДА ТИТАНА

А.Ю. Потанин[1*], Ю.С. Погожев[1**], А.В. Новиков[1], Н.А Кочетов[2], Е.А. Левашов[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г.Москва
[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Москва
*e-mail: * 44tema44@rambler.ru, ** pogozhev@shs.misis.ru*

Данная работа посвящена экспериментальным исследованиям процесса горения при синтезе методом СВС композиционных материалов на основе карбида и никелида титана, состав которых рассчитывался по формуле X%TiNi - (100-X)%TiC, где X – параметр зашихтовки, принимающий значения в интервале от 60 до 90%, в предположении полного химического превращения исходных компонентов. Для изучения процесса горения реакционных смесей и механизма структурообразования продуктов синтеза были проведены эксперименты по закалке фронта горения с последующим проведением электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа характерных участков фронта горения, что позволило представить динамику превращений в волне горения исследуемой трехкомпонентной системы.

Исследовано влияние начальной температуры СВС процесса, состава исходных реакционных смесей и легирующего нанокомпонента на кинетику процесса горения. Увеличение параметра X способствует снижению температуры и скорости горения, что связано с пониженным тепловыделением химической реакции образования TiNi по сравнению с TiC. Введение наночастиц приводит к небольшому снижению значений температуры и скорости горения. Установлено, что экспериментальная температура горения ниже расчетной адиабатической температуры, что связано с тепловыми потерями на прогрев окружающей среды в реальных условиях.

По технологии силового СВС- компактирования были получены компактные образцы керамических материалов, и проведены комплексные исследования их фазового состава, структуры и свойств. Основными структурными составляющими являются зерна карбида титана, и интерметаллид Ti_xNi_y, близкий по составу к нитинолу TiNi, а также фаза Ni_3Ti, которая образуется в материалах с наибольшим содержанием TiC. При этом введение наночастиц способствует существенному модифицированию структуры, при котором средний размер зерен карбида титана уменьшается до 3,5 раз. Исследования прочностных характеристик компактных продуктов синтеза показали, что данные свойства в наибольшей степени зависят от содержания TiC в составе материала, вне зависимости от его размера зерна. В тоже время, легирование тугоплавкими наночастицами позволяет повысить значения твердости, предела прочности на изгиб и модуля упругости базовых образцов. Кроме того, подобное легирование исследуемых материалов способствует некоторому увеличению стойкости к высокотемпературному окислению на воздухе при 1000 °C, а процесс окисления подчиняется параболическому закону, когда рост оксидной пленки на поверхности лимитируется скоростью диффузии кислорода через неё.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНООБЪЕКТОВ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ, ДЕФЕКТНЫХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ СПЕКТРОСКОПИИ (ПАС)

В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенков, Ю.В.Фунтиков

Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И.Алиханова, г. Москва

epprokopiev@mail.ru

Показано, что одним из эффективных методов определения размеров нанообъектов (вакансий, вакансионных кластеров), свободных объемов пор, полостей, пустот, их концентраций и химического состава в месте аннигиляции в пористых системах и некоторых дефектных материалах и особенно наноматериалах является метод ПАС [1-4]. Дан краткий обзор экспериментальных исследований нанодефектов в кварце, порошках кварца, пористом кремнии, кремнии, металлах и сплавах, облученных протонами. Например, в облученных нейтронами металлах и сплавах время жизни позитронов в радиационных дефектах относительно аннигиляции составляет величину 250-260 ps. Такому времени жизни должны соответствовать дефекты с радиусами ≈ 2-3 Å (то есть с диаметрами 5-6 Å). Делается вывод, что в металлах под действием нейтронного облучения образуются небольшие вакансионные кластеры из 5-6 вакансий.

[1] Yu.A. Chaplygin, V.I. Grafutin, E.P. Svetlov-Prokopiev, S.P. Timoshenkov. Positronics and Nanotechnologies: Possibilities of Studying Nano-objects in Technically Important Materials and Nanomaterials. In book: Advances in Nanotechnology. Volume 1, 2010. Editors: E. J. Chen and N. Peng. Nova Science Publishers, New York, 2010. P.191-208. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?cPath=23_96&products_id=10207&osCsid=9c7f4bdf96ee0b265245e976a7c8d2fc

[2] Е.П.Прокопьев. Развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для определения размеров нанообъектов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах. http://www.portalus.ru/modules/science/data/files/prokopiev/Prokopev-pos-Report.doc

[3] В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, Ю.В.Фунтиков. Развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для определения размеров нанообъектов в пористых системах, дефектных материалах и наноматериалах. Обсуждение современных проблем в мире физики/ http://www.physics-online.ru/php/paper.phtml?jrnid=null&paperid=8127&option_lang=rus

[4] Р.Бурцл, В.И.Графутин, А. Зееман и др. Размеры и концентрации нанообъектов в облученных металлах и сплавах по данным метода позитронной аннигиляционной спектроскопии. Научная Онлайн-Библиотека Порталус: http://www.portalus.ru/modules/science/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1275564842&archive=&start_from=&ucat=19&category=19

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА WO_3 МЕТОДОМ УПРАВЛЯЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ НИЗШЕГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

С. И. Росляков, М. В. Воробьёва, В. В. Иванов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва

rosi8@yandex.ru

Получение наноразмерных порошков металлов и их соединений существенно расширяет области их применения в различных областях науки и техники. Переход от порошков с характерными размерами частиц ~ 1–10 мкм, традиционно использующихся в композиционном материаловедении, к нанодисперсным порошкам с характерными размерами частиц 10–100 нм, позволяет добиться как существенного улучшения свойств существующих композиционных материалов, так и получения композиционных материалов с принципиально новыми свойствами, что обусловлено изменением физико-химических свойств порошков при достижении нанометрового размера частиц.

Весьма перспективным является использование нанодисперсных частиц вольфрама в композиционных защитных экранах. Эффективность биологической защиты зависит не только от физических характеристик вольфрама и его соединений, но и от сплошности.

При использовании стандартных порошков вольфрама и его соединений (как правило, WO_3) для обеспечения стабильности защитных покрытий и экранов, учитывая дискретность поглощающей добавки (W) в 1 ÷ 5 мкм, приходится идти на утолщение защитного слоя. Переход на наноразмерные частицы вольфрама и его соединений может позволить снизить толщину этих защитных материалов.

Существующие способы получения нанодисперсного WO_3 можно разделить на механические (измельчением), физико-химические (испарение - конденсация), чисто химические.

Данная работа посвящена химическому способу получения нанодисперсного WO_3. Способ базируется на получении промежуточного продукта WO_2 методом водородного восстановления в парах воды с дальнейшим окислением полученного WO_2 до WO_3. В отличие от получения WO_3 окислением металлического вольфрама, использование в качестве промежуточного продукта WO_2 позволяет значительно снизить выделение тепла на единицу объема окисляемого продукта и тем самым не допустить сплавление и агломерирование частиц WO_3.

В ходе работы был получен порошок WO_3 с размером частиц меньше 100 нм.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $Gd_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$

В.Г. Севастьянов[1,2], Е.П. Симоненко[1,2], Н.П. Симоненко[1,2], К.А. Сахаров[2], Н.Т. Кузнецов[1,2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва, v_sevastyanov@mail.ru
[2]Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, г. Москва, ep_simonenko@mail.ru

В настоящее время в науке и промышленности стоит задача получения термостабильных и устойчивых к окислению материалов, в том числе, композиционных. Гафнаты и цирконаты гадолиния и лантана со структурой пирохлора являются перспективными компонентами высокотемпературных композитов и термобарьерных покрытий благодаря высокой температуре плавления и фазовой стабильности в широком интервале температур.

Целью работы является экзотермический синтез и исследование высокодисперсных оксидов $Gd_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$ и $La_2Zr_2O_7$.

Получение оксидных порошков проводилось на базе нитратов соответствующих металлов с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля. Инициация экзотермического синтеза осуществлялась при температуре 200-300°С, отжиг избыточного углерода проходил при температуре 700°С.

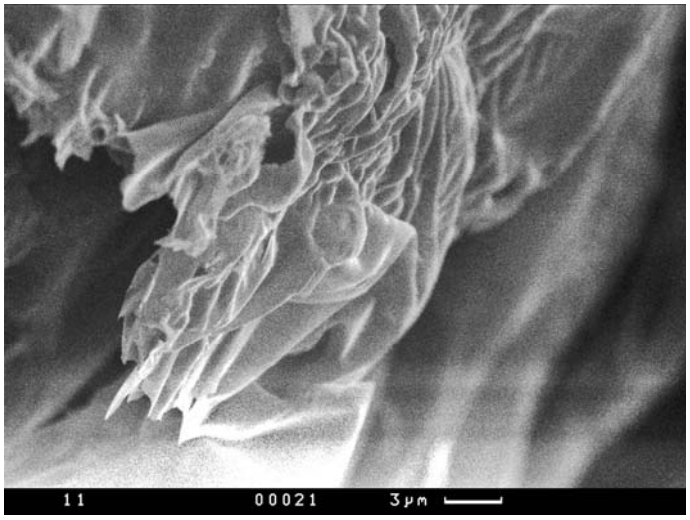


Рис. 1. Микрофотография поверхности порошка оксида $Gd_2Hf_2O_7$

В результате рентгенофазового анализа подтверждено образование однофазных продуктов с кубической кристаллической решёткой. С помощью лазерного масс-спектрального анализа определено количественное соотношение между соответствующими металлами, которое соответствует заданному. Методом дифференциально-термического анализа подтверждена фазовая стабильность оксидов до 1200°С в инертной атмосфере (аргон) и в потоке воздуха. Морфология синтезированных веществ исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.1).

Изучена спекаемость таблеток из оксидов, которые подвергались изотермической выдержке при повышенных температурах в течение одного, двух и четырёх часов. С помощью метода БЭТ и рентгенофазового анализа определены значения удельной площади поверхности и размеров кристаллитов.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ A^2B^6, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Т. Ю. Сачкова, С. Г. Дорофеев

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва
Amarena17@yandex.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) перспективны для создания люминесцентных биометок, фотоприемников, лазеров, оптических усилителей. Для использования ККТ в качестве биометок необходим улучшенный контраст наблюдения, один из вариантов достижения которого реализуется в случае, когда наблюдаемое излучение находится в диапазоне наибольшей прозрачности тканей, то есть диапазоне ближнего ИК-излучения. Наращивание оболочек и легирование примесями – эффективные способы смещения диапазона люминесценции в сторону ИК-диапазона.

Авторами синтезированы ККТ халькогенидов (сульфида, селенида и теллурида) кадмия на основе олеатного метода [1]. ККТ селенида кадмия были покрыты оболочкой сульфида кадмия также на основе олеатного метода.

Проводилось легирование предварительно полученных ККТ медью, взятой в виде стеарата меди, при комнатной температуре, варьировалось соотношение ККТ и медного прекурсора. Методика проведения реакции [2] была усовершенствована, что позволило упростить выделение легированных ККТ.

Все полученные образцы были выделены и охарактеризованы методами люминесцентной спектроскопии и спектроскопии поглощения, измерена кинетика люминесценции легированных ККТ. Полученные данные позволили уточнить модель [3] люминесценции, связанной с медной примесью в ККТ халькогенидов кадмия

Литература

1) R. B. Vasiliev, S. G. Dorofeev, D. N. Dirin, D. A. Belov and T. A. Kuznetsova, *Mendeleev Commun*., 2004, 169.

2) Тананаев П. Н., кандидатская диссертация «Квантовые точки селенида кадмия, легированные медью».

3) R. W. Meulenberg, T. van Buuren, K. M. Hanif, T. M. Willey, G. F.Strouse and L. J. Terminello, *Nano Lett*., 2004, **4**, 2277.

СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО ИТТРИЙСТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ-ГАФНИЯ

В.Г. Севастьянов[1,2], Е.П. Симоненко[1,2], Н.П. Симоненко[1,2], Н.Т.Кузнецов[1,2]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, v_sevastyanov@mail.ru*

[2]*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, г. Москва, ep_simonenko@mail.ru*

В настоящее время растёт потребность в высокодисперсных тугоплавких веществах, способных использоваться в качестве компонентов антиокислительных тугоплавких покрытий, матриц высокотемпературных керамоматричных композитов, прежде всего, в авиакосмической области. Иттрийстабилизированный оксид циркония-гафния является одним из наиболее перспективных соединений в данной области.

Целью данной работы является определение минимальной температуры кристаллизации стабилизированного иттрием оксида циркония-гафния и исследование его микроструктуры.

С использованием ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия путём их термической обработки в избытке изоамилового спирта получен гидролитически активный раствор алкоксоацетилацетонатов металлов. При добавлении к данной системе заданного количества гидролизующего раствора (C_2H_5OH–$H_2O_{дист}$) происходило гелеобразование. В результате сушки геля образовался ксерогель, который далее исследовался методом ДТА. Определена минимальная температура кристаллизации иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния. Лазерный элементный масс-спектральный анализ подтвердил образование соединения с заданным количественным соотношением металлов. Рентгенофазовый анализ свидетельствует об образовании однофазного нанокристаллического оксида с кубической кристаллической решёткой.

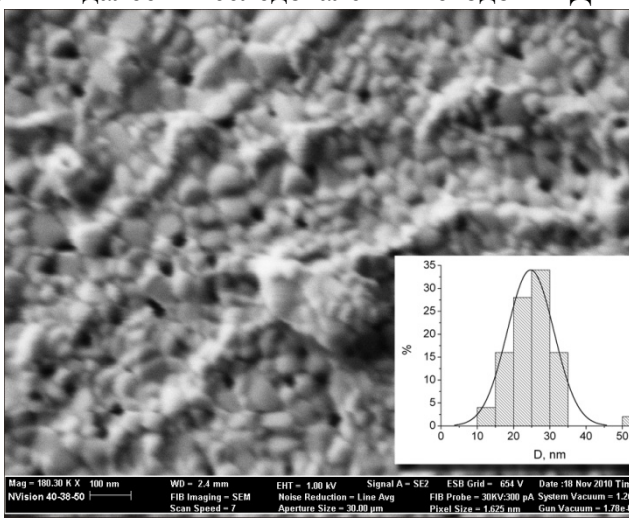


Рис. 1. Микрофотография поверхности и распределение пор по размеру иттрийстабилизированного оксида циркония-гафния, синтезированного при нагреве ксерогеля до 1200°С

При термической обработке ксерогеля до температуры 1200°С в воздушной атмосфере методом золь-гель получен мезопористый оксид, что подтвердило исследование его микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ

М.А. Синайский, А.В. Самохин, С.А. Корнев, Ю.В. Цветков, Н.В.Алексеев, И.Л. Балихин.

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

sinaisky@imet.ac.ru

Синтез в потоках термической плазмы является наиболее универсальным и эффективным методом получения нанопорошков элементов и их различных неорганических соединений и композиций в результате конденсации из газовой фазы в контролируемой атмосфере – инертной, восстановительной и окислительной. Плазменные технологии обеспечивают получение нанопорошков с заданным дисперсным составом, который определяется конкретным применением нанопорошка в изготовлении наноструктурных материалов. Синтез нанопорошков в потоке термической плазмы электрических разрядов эффективно реализуется с использованием реактора с ограниченным струйным течением.

При формировании наночастиц в объеме реактора происходит изменение их дисперсного и фазового составов в результате конденсационного и коагуляционного роста. Управление этими процессами может обеспечиваться за счет изменения различных параметров работы реактора - состава, энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов. В результате экспериментальных исследований показана возможность управления свойствами получаемых в плазменных реакторах нанопорошков, в частности управления их дисперсным составом за счет изменения параметров работы реактора.

Несмотря на различие в химических реакциях, лежащих в основе механизма получения конкретных нанопорошков в термической плазме, формирование наночастиц в большом количестве плазменных процессов (получение нанопорошков элементов и их оксидов) происходит по макромеханизму пар-жидкость-кристалл. При этом характеристики дисперсного состава нанопорошка определяются закономерностями роста частиц по коагуляционному механизму.

В работе исследованы характеристики дисперсного состава нанопорошков W, Al_2O_3, Cu и Co, полученные в плазменном реакторе с электродуговым струйным плазмотроном мощностью 25кВт. Для определения дисперсного состава нанопорошков использовалась совокупность следующих методов:

растровая и просвечивающая электронная микроскопия (Quanta FEG 600 и JSM); лазерная дифракция (Malvern Mastersizer 2000) и фотокорреляционная спектроскопия (Malvern Zetasizer Nano); распределение по размерам областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения по методикам Селиванова-Смыслова и Селякова-Шерера; измерение удельной поверхности методом тепловой десорбции азота (метод БЭТ) на анализаторе Micromeritics TriStar 3000.

Установлено, что функция распределения частиц по размерам исследованных нанопорошков имеет вид, близкий к логарифмически-нормальному. Рассмотрено влияние параметров плазменного процесса на характеристики функции распределения наночастиц по размерам - средний размер и дисперсию. Определены возможные диапазоны изменения характеристик дисперсного состава нанопорошков плазмохимического синтеза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00462).

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ИСПАРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И АЛЮМИНИЕМ

С.Ю.СОКОВНИН, В.Г.ИЛЬВЕС, А.И.МЕДВЕДЕВ, А.М.МУРЗАКАЕВ, А.В.СПИРИНА, *М.А.УЙМИН

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург
sokovnin@iep.uran.ru
** Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург*
uimin@ipm.uran.ru

Нанопорошки Al_2O_3-Cu(Al) получены испарением с помощью импульсного электронного пучка в вакууме [1] прессовок из механических смесей нано порошка α-Al_2O_3 (A-IAM, Inframat Advanced Materials, USA) с нанопорошками меди и алюминия, полученными методом электрического взрыва проволок [2]. Осаждение наночастиц производили на стеклянную поверхность.Допанты вводили в мишени в количестве 1-5 масс.%. Энергия импульса электронного пучка составляла 1,8 Дж, частота импульсов 100-200 Гц. Сбор наночастиц составлял 0,6-0,8 г/ч.

Характеристики нанопорошков изучены с помощью методов РФА, просвечивающей микроскопии, БЕТ анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, катодолюминесценции, индукционно-связанной плазмы и весов Фарадея.

Нанопорошки обладают высокой удельной поверхностью до 338 $м^2/г$, содержание меди в нанопорошках существенно выше, чем исходной мишени.

По данным РФА, все порошки состоят из трех кристаллических фаз Al_2O_3 (α, γ и Θ фазы) и аморфной компоненты.В нанопорошках с высоким содержанием меди (>11,2 масс.%) присутствует фаза Cu_2O.

Установлено ферромагнитное поведение нанопорошков Al_2O_3-Cu при комнатной температуре. Удельная намагниченность нанопорошков с увеличением концентрации меди в мишени (1,7-17,2 масс.% Cu) изменяется от 0,02 до 0,08 $Гс*см^3/г$ (Рис.1).Все образцы люминесцируют в двух широких спектральных полосах с пиками на 495-510 и 695,6 нм.

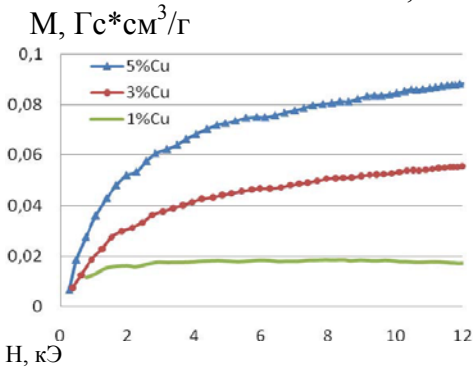


Рис.1. Удельная намагниченность при комнатной температуре нанопорошков Al_2O_3 –Cu

Литература

1. Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Rhee C.K. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. №9-10. С. 96-101.

2. Котов Ю.А.// Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. №1-2. с. 30-39.

ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ИСПАРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ZnO-Zn ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

С.Ю.СОКОВНИН, В.Г.ИЛЬВЕС, А.И.МЕДВЕДЕВ, А.М.МУРЗАКАЕВ, *М.А.УЙМИН

Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург
sokovnin@iep.uran.ru
**Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург*
uimin@ipm.uran.ru

Нанопорошки ZnO-Zn-Cu получены испарением с помощью импульсного электронного пучка в вакууме [1] прессовок из механических смесей микронного порошка ZnO марки ЧДА с нанопорошком меди, полученном методом электрически взрываемых проволок [2]. Осаждение нанопорошков производили на стеклянную поверхность. Энергия импульса электронного пучка составляла 1,8 Дж, частота импульсов 50 Гц. Сбор нанопорошка составлял 0,4-0,8 г/ч.

Характеристики нанопорошков изучены с помощью методов РФА, просвечивающей микроскопии, БЕТ анализа, индукционно-связанной плазмы и весов Фарадея.

Нанопорошки обладают высокой удельной поверхностью до 68 $м^2/г$.

Впервые установлено ферромагнитное поведение нанопорошков ZnO-Zn-Cu при комнатной температуре. Удельная намагниченность нанопорошков с изменением концентрации меди в мишени (6,3-20 ат.% Cu) возрастает практически линейно от 0,01 до 0,025 $Гс*см^3/г$ (Рис.1).

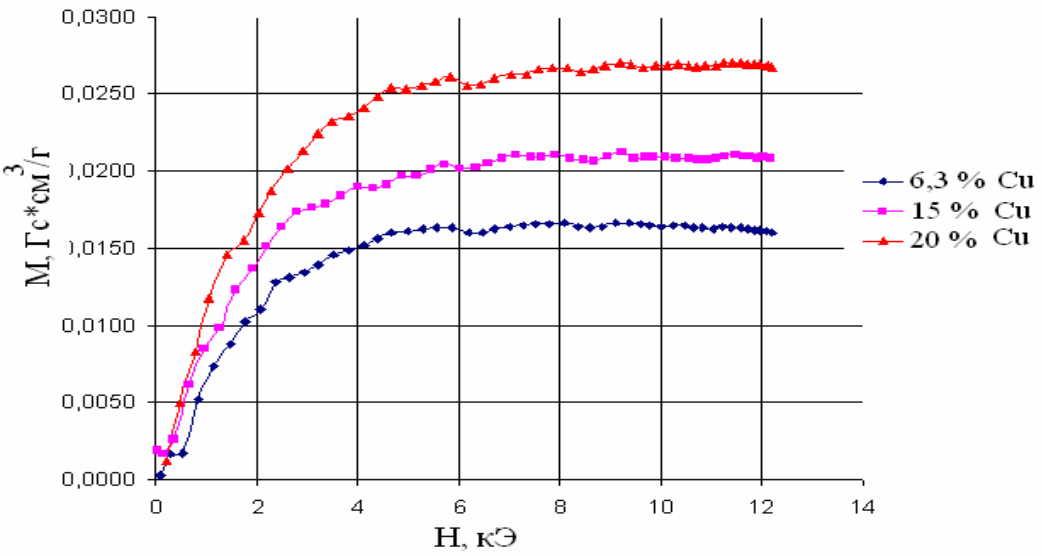


Рис.1. Зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре нанопорошков ZnO-Zn –Cu от концентрации меди в мишени

Литература

1. Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Rhee C.K. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. №9-10. С. 96-101.

2. Котов Ю.А.// Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. №1-2. с. 30-39.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Е.Н. Сорокин, Н.И. Полушин, Т.В. Орехов, Н.Н. Степарева, А.В. Елютин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

sorokine@inbox.ru, polushin@misis.ru.

С целью получения алмазных поликристаллов с повышенной износостойкостью разработан и исследован композит, состоящий из алмаза и металлокерамической связки. В работе использовали алмазные порошки, полученные взрывным методом.

Методом просвечивающей электронной микроскопии получены фотографии алмазных порошков взрывного синтеза (АПВС). Частицы имеют волокнистый вид с очень развитой поверхностью. Грани монокристаллического качества отсутствуют. Для разделения частиц друг от друга порошки обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе.

Смещение межплоскостных расстояний, рассчитанное по картинам микродифракции, свидетельствует о наличии в исследуемом порошке наряду с кубической, гексагональной модификации алмаза.

HPHT методом было проведено спекание алмазного порошка с различными связками, в качестве которых использовали бор аморфный, нанодисперсные порошки Al_2O_3, TiN, TiC.

Полученные алмазные поликристаллы обладали мелкозернистой структурой, связка была равномерно распределена в структуре алмазного поликристалла, что было подтверждено съемкой в характеристическом излучении.

Рентгеновское исследование образцов проводили на установке Rigaku Geigerflex в Cu K_α – излучении с Ni фильтром. Обработку результатов съемки проводили по специальной программе с привлечением базы данных ASTM.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ исследуемого АПВС проводили в сравнении с микропорошком натурального алмаза марки АН 14/10.

На дифрактограмме порошка АН 14/10 видны хорошо сформированные линии кубического алмаза. Параметр решетки **а** составляет 0,3566±0,0001нм, что в пределах ошибки измерения совпадает со значением из картотеки ASTM **а** =0,3567 A^O. Размер среднего диаметра блока составил 105±9нм. Среднеквадратичная микродеформация 0,0529±0,0083%.

На дифрактограммах АПВС присутствуют линии алмаза (111), (202) и (113). Линии других фаз отсутствуют. Линии сильно уширены. Параметр решетки **а** составляет для образца 1: 0,3560±0,0016нм, для образца 2: 0,3566±0,0024нм. Уширение линий образцов АПВС вызвано исключительно размером блоков, которые составляют 4,2±0,4нм и 4,3±0,7нм для образцов 1 и 2 соответственно.

Степень упорядоченности структуры АПВС существенно ниже, чем у натурального алмаза. Причем, параметр решетки отличается несущественно. Размер ОКР в образцах натурального алмаза и АПВС отличается более чем на порядок, причём, всё уширение в образцах АПВС вызвано размером ОКР.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Ю. Тарасова[1], С.И. Кузнецов[1], А.Л. Петров[1], И.В. Саблукова[2], О.А. Сычева[2]

[1]*Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, г.Самара,* kat@fian.smr.ru,
[2]*ЗАО «ВНИИОС НК», г.Самара,* vniios@mail.ru

Представлены результаты исследований фазовых превращений в гидроксидах алюминия при воздействии лазерного излучения. Гидроксиды алюминия получены гидроосаждением из алкоксида алюминия $Al(OC_3H_7)$ по двум схемам, позволяющим получать порошки с микронным и нанометровым размером частиц. Размеры областей когерентного рассеяния и фазовый состав гидроксидов одинаковы.

В экспериментах использовалось излучение непрерывного CO_2 – лазера (длина волны 10,6 мкм). Мощность лазерного излучения (40 Вт) и диаметр лазерного пятна (5 мм) не изменялись. Скорость сканирования варьировалась в пределах 0,1 – 1,5 м/мин. Обрабатывался свободно насыпанный слой порошка толщиной 0,5 мм без перекрытия проходов (встык).

В диапазоне скоростей обработки 1,5 – 0,75 м/мин в гидроксидах алюминия с микронным размером частиц фазовых превращений не происходило. При скорости 0,5 м/мин обработанный материал состоит из γ-Al_2O_3 и исходного AlOOH. Уменьшение скорости обработки до 0,25 м/мин приводит к увеличению содержания γ-Al_2O_3 и образованию α-Al_2O_3; присутствует также заметное количество исходного гидроксида. При снижении скорости до 0,1 м/мин концентрация α-Al_2O_3 возрастает. На дифрактограммах хорошо идентифицируются линии γ-Al_2O_3 и слабые линии AlOOH. Фазовые превращения в гидроксиде алюминия с нанометровым размером частиц начинаются при скорости 1 м/мин, причем обработанный материал содержит γ-, α-Al_2O_3 и исходный AlOOH. Не исключено наличие промежуточных θ- и δ-фаз. С уменьшением скорости обработки (0,75 – 0,5 м/мин) гидроксид полностью переходит в оксиды алюминия. В составе материала, вероятнее всего, присутствуют все низко- и высокотемпературные фазы: γ-, δ-, θ-, α-Al_2O_3. При скоростях сканирования 0,25 – 0,1 м/мин материал состоит из α-Al_2O_3 и небольшого количества γ-Al_2O_3.

Таким образом, кинетика образования оксидных фаз из алкоголятных гидроксидов алюминия различного гранулометрического состава при лазерной обработке кардинально отличается от равновесного нагрева [1] как по последовательности фазовых переходов, так и по влиянию гранулометрии на состав конечного продукта.

Различие в кинетике фазообразования может быть связано с размерными факторами либо с разницей в площади поверхности частиц и количестве адсорбированной на ней воды, поскольку излучение CO_2 – лазера резонансно поглощается молекулами воды.

[1] Кузнецов С.И., Тарасова Е.Ю., Петров А.Л., Саблукова И.В., Сычева О.А. Особенности структурно-фазовых превращений в оксидах алюминия различного гранулометрического состава // Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009. Екатеринбург 20-24 апреля 2009 г. Тезисы докладов. – Екатеринбург: Уральское издательство, 2009. – с.383-385.

ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА

С.А. Тихомиров, О.Д. Тарасов, Н.Д. Коровкина, И.В. Трегубова, М.И.Алымов

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

sat@imet.ac.ru

Целью данной работы являлось получение нанопорошка кобальта при температурах близких к граничным, при которых осуществляется неполное восстановление исходного прекурсора.

В основу способа синтеза прекурсора нанопорошка кобальта был положен метод гетерофазного взаимодействия соли кобальта с раствором щелочи и получением маловодного гидроксида кобальта с последующим восстановлением в среде водорода. В качестве исходной соли использовали азотнокислый кобальт шестиводный $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, в качестве щелочного реагента - раствор едкого натра NaOH разной концентрации.

Полученный порошок маловодного гидроксида кобальта рентгеноаморфен, имеет удельную поверхность 32,13 $м^2/г$. При плотности маловодного гидроксида кобальта равной 4,15 $г/см^3$, рассчитанный по удельной поверхности средний диаметр частиц около 45 нм.

Проводились исследования влияния термообработки на потерю массы гидроксида кобальта, предварительно подвергнутого сушке. Процесс дегидратации проводили в потоке аргона. Результаты исследования показали, что наибольшая потеря массы навески происходит до 200 - 250 °С, дальнейшее повышение температуры не приводит к значительному уменьшению массы.

Синтезированный порошок гидроксида кобальта засыпали очень тонким слоем в кварцевую лодочку, которую помещали в вакуумно-плотную реторту диаметром 6 см и длиной 80 см, и восстанавливали в трубчатой печи в потоке водорода 40 л/ч при температурах 150, 200, 240, 300, 400 и 420°С.

Нагрев до температуры изотермической выдержки осуществляли за 60 мин, продолжительность выдержка при заданной температуре составляла 1 ч. Восстановленный порошок охлаждали с печью в потоке аргона 50 л/ч.

После восстановления гидроксида кобальта при низких температурах (200 и 250°С) в синтезированном порошке кобальта присутствует 41-43 об.% не полностью восстановленного гидроксида и оксида кобальта, а средний расчетный диаметр агломератов порошка кобальта после восстановления при 200 и 250°С составляет 11 и 111 нм, соответственно.

С повышением температуры восстановления степень восстановления возрастает (до 100% при 320°С), однако удельная поверхность порошков при этом уменьшается от 35,10 до 4,96 $м^2/г$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-03-00040-а).

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА ПРИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С.А. Тихомиров, О.Д. Тарасов, Н.Д. Коровкина, И.В. Трегубова, М.И.Алымов

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

sat@imet.ac.ru

Целью данной работы являлось получение нанопорошка кобальта при температурах близких к граничным, при которых осуществляется неполное восстановление исходного прекурсора.

В основу способа синтеза прекурсора нанопорошка кобальта был положен метод гетерофазного взаимодействия соли кобальта с раствором щелочи и получением маловодного гидроксида кобальта с последующим восстановлением в среде водорода. В качестве исходной соли использовали азотнокислый кобальт шестиводный $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, в качестве щелочного реагента - раствор едкого натра NaOH разной концентрации.

Полученный порошок маловодного гидроксида кобальта рентгеноаморфен, имеет удельную поверхность 32,13 $м^2/г$. При плотности маловодного гидроксида кобальта равной 4,15 $г/см^3$, рассчитанный по удельной поверхности средний диаметр частиц около 45 нм.

Проводились исследования влияния термообработки на потерю массы гидроксида кобальта, предварительно подвергнутого сушке. Процесс дегидратации проводили в потоке аргона. Результаты исследования показали, что наибольшая потеря массы навески происходит до 200 - 250 °С, дальнейшее повышение температуры не приводит к значительному уменьшению массы.

Синтезированный порошок гидроксида кобальта засыпали очень тонким слоем в кварцевую лодочку, которую помещали в вакуумно-плотную реторту диаметром 6 см и длиной 80 см, и восстанавливали в трубчатой печи в потоке водорода 40 л/ч при температурах 150, 200, 240, 300, 400 и 420°С.

Нагрев до температуры изотермической выдержки осуществляли за 60 мин, продолжительность выдержка при заданной температуре составляла 1 ч. Восстановленный порошок охлаждали с печью в потоке аргона 50 л/ч.

После восстановления гидроксида кобальта при низких температурах (200 и 250°С) в синтезированном порошке кобальта присутствует 41-43 об.% не полностью восстановленного гидроксида и оксида кобальта, а средний расчетный диаметр агломератов порошка кобальта после восстановления при 200 и 250°С составляет 11 и 111 нм, соответственно.

С повышением температуры восстановления степень восстановления возрастает (до 100% при 320°С), однако удельная поверхность порошков при этом уменьшается от 35,10 до 4,96 $м^2/г$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-03-00040-а).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-Cu

И.В. ТРЕГУБОВА, М.И. АЛЫМОВ, В.А. ЗЕЛЕНСКИЙ

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

tregubova.01@bk.ru

В последние годы в промышленно развитых странах интенсивно развиваются химические приемы синтеза металлических, керамических, металлокерамических нанопорошков для различных областей науки и техники. Важную роль занимает разработка методов управляемого химического синтеза многокомпонентных нанопорошков гомогенного состава нужной стехиометрии и качества, поскольку на стадии синтеза закладываются размерные, фазовые, структурные и другие особенности, определяющие физические, механические, химические и эксплуатационные свойства материалов.

Цель данной работы – получение нанопорошков в системе Fe-Cu заданного состава, которые могут быть использованы при изготовлении магнитов.

Исходные нанопорошки были получены химико-металлургическим методом, который включает в себя 2 этапа. На первом этапе получают прекурсоры в виде смешанных маловодных гидроксидов. На втором этапе проводят их восстановление в среде водорода. Этот метод синтеза нанопорошков основан на гетерофазном взаимодействии твердой соли металла с растворами, содержащими гидроксильные группы при подавлении растворения твердой соли. В процессе взаимодействия происходит замещение ацидолигандов твердой соли ОН-группами при диспергировании осадка и создании вовсе его объеме активных центров поглощения катионов металлов, вводимых при легировании в раствор.

Для получения смешанных гидроксидов железа и меди использовали взаимодействие маловодного гидроксида железа с водными растворами, содержащими катионы меди.

Маловодный гидроксид железа получали путем обработки 9-водного нитрата железа марки х.ч. [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] водными растворами концентрированного аммиака. Образующийся осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до pH=7.

Растворы, содержащие катионы меди, получали при растворении в воде гидрата сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Полученным раствором меди обрабатывали маловодный гидроксид железа. Содержание катионов меди, поглощенных твердой фазой, рассчитывали по убыли Cu^+ в водном растворе. При достижении заданного соотношения раствор отфильтровывали. Были получены прекурсоры нанопорошков смешанных гидроксидов состава $Fe_xCu_y(OH)_m \cdot nH_2O$. Прекурсоры представляют собой рентгеноаморфные порошки. Также был изучен процесс металлизации полученных прекурсоров в среде водорода и было показано, что процесс металлизации полностью завершается при 420 ^{0}C.

В дальнейшем из полученного нами порошка изготавливались образцы магнитного материала методом прессования и последующего спекания в атмосфере водорода и в вакууме.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту №09-08-00175а.

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ НИТРАТОВ УРАНИЛА ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

Д.С. Умрейко[1], А.А. Зажогин[2], С.Д. Умрейко[1], А.П. Зажогин[2], А.И. Комяк[2]

[1]НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ Беларусь, г.Минск, Беларусь

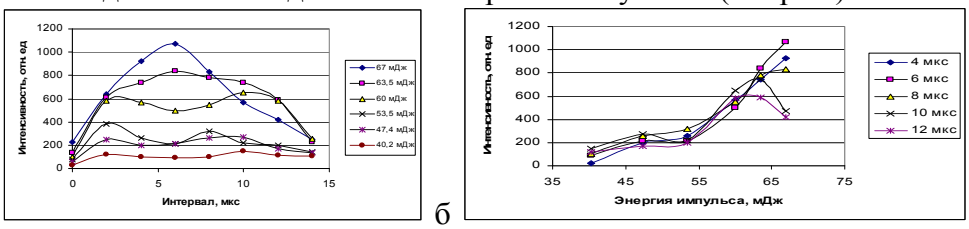
[2]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

zajogin_an@mail.ru

Необычные свойства наноматериалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (нанокристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами, а структура и дисперсность наноматериала существенно зависит от способа их получения. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения нитратов уранила, основного промежуточного продукта при аффинаже урана.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией (от 10 до 80 мДж) и интервалом между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

Различные гидраты нитратов уранила были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 1,5-3 нм. Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов (см. рис.).



а б

Рис. Зависимость интенсивности ионной линии U II (λ=385,958 нм) в спектрах от интервала между лазерными импульсами для различных энергий их (в рамке) (а) и от энергии, для различных между импульсных интервалов (б).

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы дегидратации и плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5}–10^{-8} с). Выбирая энергию импульсов и между импульсный интервал можно управлять процессами поступления вещества как в плазму, так и в пористом теле.

ЛАЗЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНАТОВ

Д.С. Умрейко[1], А.А. Зажогин[2], С.Д. Умрейко[1], А.П. Зажогин[2], А.И. Комяк[2]

[1]НИИ прикладных физических проблем им. А.Н.Севченко БГУ Беларусь, г.Минск. Беларусь

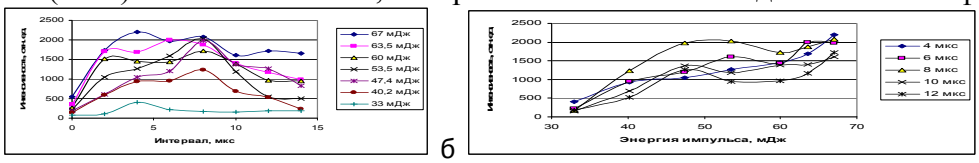
[2]Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

zajogin_an@mail.ru

Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, что приводит к формированию ультрадисперсной структуры твердой фазы. Одним из перспективных способов получения нанопорошков оксидов урана может быть способ, основанный на процессе воздействия импульсов лазерного излучения на пористые тела, содержащие в себе различные соединения уранатов аммония.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса ≈ 15 нс.

Уранаты аммония различного состава были получены непосредственно на поверхности и в объеме пористых тел. В качестве подложки использованы беззольные химические бумажные фильтры с размерами пор порядка 1,5-3 нм. Для получения осадков уранатов использовались водные растворы уранилнитрата UO2(NO3)2.6H2O и NH4OH, которые наносились последовательно на фильтр.



а б

Рис. Зависимость интенсивности ионной линии U II (λ=385,958 нм) в спектрах от интервала между лазерными импульсами для различных энергий их (в рамке) (а) и от энергии для различных между импульсных интервалов (б).

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10-5–10-8 с). Выбирая энергию импульсов и между импульсный интервал можно управлять процессами поступления урана как в плазму, так и в объем пористого тела.

В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов урана, так и нанопорошков композиционного состава.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ВИСМУТА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ю. В. Хрипунов, О. И. Марков, Е. Н. Грибанов

Орловский государственный университет, г. Орел
Phyrexia@yandex.ru, O.I.Markov@mail.ru, GribanovEN@gmail.com

При переходе на наноуровень происходит изменение многих физических и химических свойств материалов, поэтому важен контроль параметров создаваемых наноструктур. Особое внимание уделяется нанокластерным системам, что обусловлено как фундаментальным значением исследования, так и его практическим выходом с возможностью получения новых специальных материалов.

Висмут занимает промежуточное положение между хорошими металлами и полупроводниками и представляет особый класс веществ, называемый полуметаллами. Уникальные электронные свойства висмута: концентрация носителей $\sim 10^{-5}$ на атом, малая эффективная масса $\sim 10^{-2} m_e$, большая диамагнитная восприимчивость $\sim 10^{-5}$, диэлектрическая проницаемость ~100, значение g-фактора ~200 тесно связаны с малым отличием его ромбоэдрической кристаллической решетки от более симметричной - кубической модификации [1], что объясняет некоторые результаты при исследовании наноструктур висмута. В работе [2] методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии установлено наличие конечной плотности поверхностных электронных состояний на уровне Ферми, в отличие от аномально малой в его объеме, что доказывает существование у поверхности висмута электронных состояний формирующих в приповерхностном слое двумерный металл с нормальной металлической плотностью носителей тока. В [3] – в экспериментах с тонкими пленками висмута обсуждался переход в полупроводниковое состояние при достижении критической толщины 280Å. Целью данной работы являлся квантово-химический расчет параметров зонной структуры нанокластеров висмута ограниченным методом Хартри-Фока (RHF) в рамках неэмпирического подхода и методом учитывающим электронную корреляцию в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP. Все вычисления проводились в базисном наборе CEP-121G.

Кластеры висмута представляли собой образования BiN, где N - количество атомов принимало значения 8, 18, 50, 98, 162. Результаты расчетов показали, что нанокластеры висмута имеют широкую энергетическую щель, уменьшающуюся с увеличением количества атомов в кластере, и являются, вероятнее всего, полупроводниками. При этом все кластеры претерпевают флуктуацию в ширине щели, которая варьируется от 4 до 1,7 эВ для RHF и от 1,6 до 0,3 эВ для DFT. Данные различия в величине ΔE можно объяснить отсутствием учета энергии электронной корреляции для методов, основанных на теории Хартри-Фока.

[1] Эдельман В. С. Свойства электронов в висмуте.// УФН. Т.123. Вып.2–1977. С.257-287.

[2] Офицеров А. В. Исследование электронных свойств поверхности висмута методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Дис. … канд. физ.-мат. наук. М.:ИФП им. П.Л.Капицы РАН .-2004.- 120 с.

[3] Hoffman C.A., Meyer J.R., Bartoli F.J., Di Venere A., Yi X.J., Hou C.L., Wang H.C., Ketterson J.B., Wong G.K. Semimetal-to-Semiconduktor transition in bismuth thin films// Phys. Rev. B, 48, 11431-11434. 1993

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ГИДРОЛИЗА Н-БУТИЛАТАТА ТИТАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А.В. Гаршев, В.И. Челпанов, М.А. Матвеева, Е.А. Смирнов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

Различные материалы на основе микросфер диоксида титана являются перспективными сорбентами для применения в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а также могут быть использованы при создании высококонтрастных фотонных кристаллов со структурой прямого опала.

В настоящей работе предложен простой и дешёвый метод синтеза микросфер диоксида титана для применения в ВЭЖХ на основе гидролиза н-бутилатат титана. Синтезированные частицы были проанализированы методами РЭМ, ПЭМ, АСМ, РФА, МДС, ТГА, а их химическая стабильность исследована с помощью МС-ИСП.

По данные РЭМ в ходе гидролиза н-бутилата титана образуются сферические частицы размером от 100 до 1500 нм и среднеквадратичным отклонением (PDI) по данным МДС от 6% до 20%, соответственно (Рис.1). При этом микросферы после сушки на воздухе при комнатной температуре не содержат значительных количеств (<1%) н-бутилового и этилового спиртов, что подтверждается ИК-спектрометрией. По данным ТГА был рассчитан состав получаемого продукта гидролиза – $TiO(OH)_2*0,4H_2O$. Измеренная с помощью АСМ микротвёрдость микросфер диоксида титана почти в 2 раза выше, чем у диоксида кремния – на сегодняшний день самого популярного наполнителя хроматографических колонок, и лишь на 25% ниже твёрдости полистирольных микросфер (Рис.2). При этом по данным МС-ИСП указанный материал проявляет исключительную химическую устойчивость в широком интервале pH.

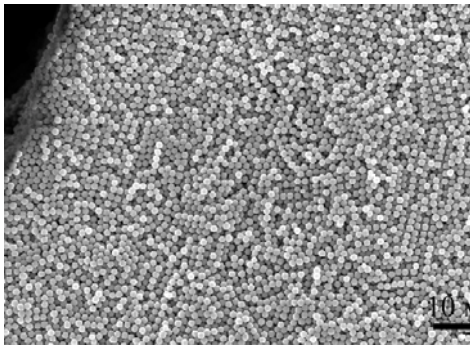


Рис. 1. Микросферы диоксида титана (<d>=1020±40 нм).

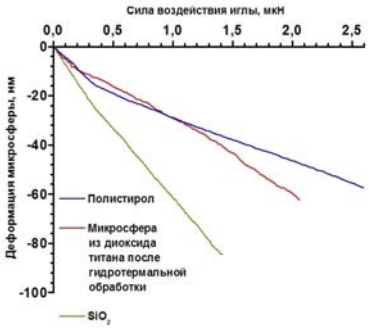


Рис. 2. Наноиндентирование микросфер диоксида титана.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

В. Н. Чувильдеев[1], А. В. Москвичева[1], Ю. Г. Лопатин[1],Д. Н. Котков[1], Н.В.Сахаров[1],С. В. Шотин[1], Ю. В. Благовещенский[2], Н. В. Исаева[2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород*

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г.Москва*

nokhrin@nifti.unn.ru

В работе описаны результаты экспериментальных исследований влияния режимов получения и электроимпульсного плазменного спекания наноразмерных порошков карбида вольфрама на механические свойства спеченного материала.

Объектом исследования являются структурные, механические и физические свойства чистого карбида вольфрама, полученного методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). В качестве исходного материала использовались нанопорошки карбида вольфрама WC, полученные в процессе двухстадийного синтеза, включающего плазмохимический синтез монофазной системы «вольфрам-углерод» (W-C) и низкотемпературный синтез из этих порошков однофазного монокарбида вольфрама со средним размером частиц 30-80 нм.

Спекание образцов в вакууме проводилось на установке DR. SINTER model SPS-625 (SPS SYNTEX INC.) при уровне вакуума 3 Па. Для спекания использовался двухстадийный режим - нагреву образца до 600 ^{o}C за 3 минуты при приложении давления в 50 МПа, затем быстрый нагрев до температуры спекания за 45-70 секунд. Время выдержки при температуре спекания составляло 30 секунд, после чего ток выключался и охлаждение образца происходило естественным путем. Температура спекания варьировалась от 1400 до 1800 ^{o}C.

Исследования зависимостей плотности и размеров зерна от температуры спекания показали, что относительная плотность 99% от теоретической достигается уже при температуре 1700 ^{o}C. С использованием методом растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована микроструктура спеченных образцов и проанализирована ее эволюция в широком интервале температур спекания (от 1400 до 1800 ^{o}C). В работе получены массивные образцы чистого карбида вольфрама с размером зерна 500 нм и микротвердостью 30 ГПа. Приведены примеры зависимости усадки порошков и кинетики спекания от температуры нагрева при электроимпульсном плазменном спекании в широком интервале скоростей нагрева. Из представленных экспериментальных данных следует, что наибольшая микротвердость достигается при температуре спекания 1700-1800 ^{o}C при минимальной пористости и наиболее однородной структуре спекаемого материала.

Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ГАЗОВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ

В. С. Шустов

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

_Nemo_73@mail.ru

Азотирование - насыщение поверхности металлических деталей азотом. Наиболее часто азотированию подвергают сталь, в том числе и легированные стали (хромоалюминиевые, стали, содержащие ванадий и молибден), а так же титан. Основной целью насыщения железных сплавов азотом является повышение таких свойств как износостойкость, усталостная прочность, твёрдость и сопротивление коррозии.

В работе использовались нанопорошки железа (размер частиц ~ 40 нм), полученные химико-металлургическим способом, который включает в себя два этапа. На первом получали маловодный гидроксид железа [$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$] в качестве прекурсора. А затем в атмосфере водорода проводили восстановление полученного прекурсора, после чего сразу приступали к азотированию. Использование в качестве азотосодержащей среды аммиака позволило получить содержание азота в порошке железа до 6,7 масс.% азота. Азотирование в среде молекулярного азота – до 0,006 масс.% азота. Содержание азота определено методом восстановительного плавления в токе инертного газа (гелия).

По известным теоретическим формулам были рассчитаны характерные параметры процесса азотирования: при давлении 1 атм. и температуре 500°С средняя скорость теплового движения молекул азота составляет 762 м/с, частота столкновений молекул с поверхностью - 1.78×10^{23}/(см^2·с), длина свободного пробега – 175 нм. Если бы все молекулы азота эффективно поглощались частицами порошка железа, то время азотирования было бы очень малым. Для частиц порошка с размером 40 нм время азотирования до 1% (по массе) составило бы всего ~ 6 нс. На самом деле частицы порошка железа могут поглощать азот не в молекулярном, а только в атомарном состоянии. Лимитирующей стадией процесса является диссоциация молекул азота на поверхности $N_2 \Rightarrow 2N$.

Низкие значения вероятности адсорбции молекулы азота на поверхности железа и последующей ее диссоциации обусловлены тем, что молекула азота должна занять энергетически выгодную пространственную ориентацию относительно ближайших узлов решетки, чтобы произошла диссоциация.

Также в работе была дана оценка глубины проникновения молекул азота в насыпку из порошка железа. Используя рассчитанное значение тепловой скорости молекул азота и значение коэффициент кнудсеновской диффузии, можно сказать, что 10 секунд достаточно для проникновения азота в нанопорошок на глубину ~1 см.

Атомный радиус азота составляет 0,071 нм, т.е. примерно в два раза меньше, чем у атомов железа. Поэтому атомы азота могут внедряться в кристаллическую решетку железа, причем для энергетического баланса местами их внедрения как в ОЦК, так и в ГЦК решетках могут служить октаэдрические поры. В феррите (α-твердый раствор) при 590°С может раствориться не более 0,115 % (по массе) азота, а в аустените (γ-твердый раствор) при 650°С – не более 2,8% (по массе) азота.

СОСТОЯНИЕ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОНОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА МЕДИ, В ЦЕОЛИТАХ MFI

Р.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, Т.В. Ларина, В.Ю. Гаврилов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
gavrilov@catalysis.ru

Цеолиты Cu/MFI широко используются в качестве катализаторов селективного восстановления NO_x углеводородами до N_2. Важными факторами, влияющими на их каталитические свойства, являются электронное состояние ионов меди и их распределение в поровом пространстве структуры цеолита.

Образцы Cu/MFI с различным содержанием меди получали ионным обменом цеолита MFI (Si/Al = 5) из водоаммиачных растворов ацетата меди при вариации соотношения NH_3/Cu (моль) от 50 до 5. Состояние ионов Cu^{2+} в растворах и катализаторах изучали методами UV, ЭСДО и ЭПР. Распределение меди в поровом пространстве MFI исследовали методом адсорбции N_2.

Как следует из данных электронной спектроскопии, соотношение NH_3/Cu в растворе оказывает значительное влияние на состояние ионов Cu^{2+} (рис.1).

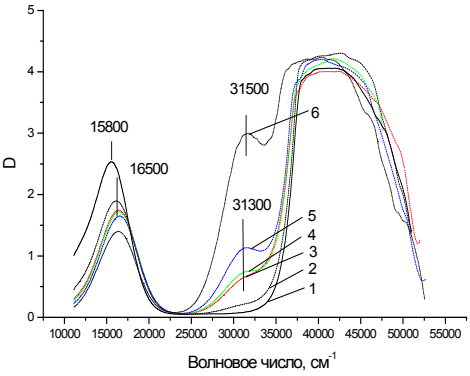


Рис. 1. UV спектры растворов ацетата меди с соотношением NH_3/Cu (моль): 50 (1), 31 (2), 19 (3), 12 (4), 8 (5), 5 (6).

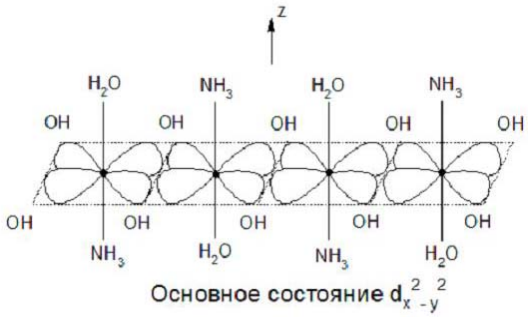


Рис. 2. Структура комплекса ионов меди в растворах с низким содержанием ионов аммония.

При высокой концентрации аммиака в растворе наблюдается полоса поглощения 15 800 - 16 500 см$^{-1}$, соответствующая d–d-переходу ионов Cu^{2+} в тетрагонально-искаженном октаэдрическом окружении меди, а в области 40 000 - 44 000 см$^{-1}$ полоса, соответствующая переносу заряда с σ - и π–орбиталей аммиака на d(σ) и d(π)–орбитали иона Cu^{2+}. При уменьшении концентрации аммиака наблюдается полоса в области 31 300 - 31 500 см$^{-1}$, которая относится к ППЗ лиганд-металл с p–орбитали мостичного кислорода гидроксильных групп на d–орбиталь иона Cu^{2+} в ассоциатах с основным состоянием $d_{x^2-y^2}$ (рис.2).

Состояние ионов меди и их распределение в образцах Cu/MFI определяется их состоянием в растворе. По данным ЭСДО ионы Cu^{2+} в искаженном октаэдрическом окружении формируются из растворов с высоким содержанием аммиака, а кластеры в плоскоквадратном координационном окружении – из растворов с низким содержанием аммиака.

Полученные данные показывают, что изменением соотношения аммиака и меди в водоаммиачных растворах меди можно регулировать формирование комплексов различного строения, которые при адсорбции на цеолите MFI образуют октаэдрические и плоскоквадратные кластеры меди, располагающиеся преимущественно в межкристаллическом объеме мезопор.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОПОРОШКОВ ЦИНКА В ФИЗИОРАСТВОРАХ

Е.Н. Юнда, А.Ю. Годымчук

Томский политехнический университет, г. Томск
vista@tpu.ru

Широкий спектр применения наноразмерных порошков Zn обуславливает расширение его производства, а, следовательно, неизбежный контакт нанопорошка с организмом человека. В литературе имеются данные о токсическом действии наночастиц цинка и оксида цинка при попадании в кровеносную систему животных и при воздействии на модельные биообъекты [Adams L.K., Lyon D.Y., et al (2006); Heinlaan M., Ivask A., et al (2008); Wang B. (2006)]. Однако для прогнозирования токсических свойств ученым необходимы сведения о физико-химической активности частиц, включающей данные о размере, морфологии, реакционной способности, дисперсности, растворимости и других свойствах [Aitken R.J., et al Nanoparticles: an occupational hygiene review (2004) Nanoparticles: an occupational hygiene review].

В силу того, что сведений о физико-химических свойствах нанопорошка Zn при попадании в биологическую среду в литературе недостаточно, данная работа направлена на исследование активности нанопорошка цинка при попадании в физиологические растворы.

В работе исследовали суспензии, приготовленные на основе нанопорошка Zn, полученного методом электрического взрыва цинкового проводника в атмосфере аргона, и простейших физиологических растворов: фосфатного буферного раствора (PBS), раствора глюкозы и дистиллированной воды. Простота приготовления, нетоксичный по отношению к живым организмам химический состав, а также pH, близкое к pH большинства биорастворов (лимфа крови, пот), делают используемые растворы особенно актуальными для данных исследований.

В работе экспериментально показано образование дисперсных осадков голубого и белого цветов на высушенных нанопорошках после контакта с выбранными растворами. Рентгенофазовый анализ позволил определить увеличение доли оксида цинка в порошке после контакта с физиорастворами (в течение 3-х суток) и высушивания (3-е суток) от 24 мас.% (исходный нанопорошок) до 36-50 мас.% (порошок после взаимодействия с физиорастворами). Такие данные свидетельствуют об образовании продуктов нового состава на порошковых частицах в приготавливаемых суспензиях. При этом степень превращения может быть невысокой.

С помощью метода лазерной дифракции в работе показано увеличение размеров агломератов образца от 0,2-0,3 мкм (исходный образец) до 40-50 мкм (дисперсная фаза в суспензиях). Однако со временем наблюдается стабилизация дисперсности в исследуемых суспензиях.

Применение электронной микроскопии позволило установить, что частицы могут сохранять свою морфологию и оставаться по форме аналогичной исходным частицам (близкие к сферическим частицы, размер 50-150 нм), а в ряде случаев могут образовываться пористые структуры с толщиной стенок 10-40 нм и расстоянием между стенками – 200-400 нм.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПРОИЗВОДСТВА НАНО-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГАЗОВЗВЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

В.И. Малинин, А.В. Шатров, Ф.Н. Чернов, П.И. Федоровцев, Г.В. Русинов

Пермский государственный технический университет г. Пермь
malinin@mail.ru

На основе экспериментальных и теоретических исследований пневмотранспорта порошкообразных металлов, их распыления, воспламенения и горения в воздушном потоке создана экспериментальная технологическая установка синтеза нано- и ультрадисперсных порошков (НУДП) оксидов [1, 2].

Изменяя условия горения в установке можно влиять на форму и структуру частиц продуктов сгорания, их размер, химический и фазовый состав и таким образом получать порошковые материалы с заданными свойствами, в том числе, нано-ультрадисперсные оксиды со сферической формой частиц [2]. В испытаниях экспериментальной установки при давлении в камере сгорания – 0,2…0,3 МПа, коэффициенте избытка воздуха – 2,5…5 было показано, что она позволяет синтезировать дисперсный оксид алюминия, содержащий не менее 97…98 % НУДП, с производительностью 0,2…0,3 кг/с целевого продукта.

На основании анализа результатов испытаний экспериментальной установки и конструкторско-технологической проработки предложен комплекс оборудования с замкнутым циклом промышленного производства НУДП оксидов методом сжигания порошков металлов в потоке активного газа. Комплекс включает в себя установку синтеза с системой улавливания конденсированных продуктов сгорания и технологическую линию для выделения нано-ультрадисперсных оксидов из уловленных продуктов. Установка позволит получать более 1000 тонн в год оксида алюминия с размером частиц 30…300 нм.

Инновационными решениями разрабатываемой авторами технологии получения НУДП являются: 1) синтез оксида в режиме самоподдерживающейся экзотермической реакции в камере сгорания с контролируемыми параметрами (обеспечивает высокую производительность, малую энергоёмкость и заданные характеристики дисперсного материала); 2) замкнутый непрерывный цикл с высокой степенью улавливания конденсированной фазы и выделения целевого продукта (позволяет достигнуть экологическую чистоту производства, высокую экономичность и возможность его автоматизации); 3) физико-химические особенности метода, которые позволяют синтезировать частицы оксида сферической формы (существенно упрощает технологию получения спечённых изделий) и не допускают рост зерна при спекании НУДП оксида алюминия.

Дополнительные преимущества предлагаемой технологии – возможность управления свойствами целевого продукта и адаптации предлагаемого метода к получению нано-ультрадисперсных материалов других химических соединений.

Малинин В.И., Коломин Е.И., Антипин И.С. Воспламенение и горение аэровзвеси алюминия в реакторе высокотемпературного синтеза порошкообразного оксида алюминия // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 5. С. 41 – 51.

Малинин В.И. Внутрикамерные процессы в установках на порошкообразных металлических горючих. – Екатеринбург-Пермь: УрО РАН, 2006. – 262 с.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Pd-Rh МЕТОДОМ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСА $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$

А.А. Рыбинская, Ю.В. Шубин, П.Е. Плюснин, С.В. Коренев

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск
aleksandra1987@yandex.ru, shubin@niic.nsc.ru

В предлагаемой работе исследуется образование наночастиц Pd-Rh при термическом разложении соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ в атмосфере водорода и гелия. Размер получаемых частиц не превышает 20 нм. Как в гелии, так и в водороде образуются частицы твердого раствора состава $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$, что соответствует соотношению металлов в исходном соединении. В гелии термолиз заканчивается при температуре 450°C, а в водороде – при 180°C. При данных температурах, согласно общепринятой фазовой диаграмме Pd-Rh [1], твердый раствор $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ является метастабильной фазой. Причиной его образования при столь низких температурах может служить резкое увеличение взаимной равновесной растворимости металлов при переходе от массивного состояния к высокодисперсному. Это предположение подтверждается рядом имеющихся в литературе экспериментально полученных зависимостей твердофазной растворимости от размера частиц [2-4].

Полученные образцы были подвергнуты двухмесячному отжигу в вакууме при температурах 650 и 750°C. Обнаружено, что твердый раствор $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ распадается с образованием двух других твердых растворов: $Pd_{0.83}Rh_{0.17}$ и $Pd_{0.22}Rh_{0.78}$ при 650°C и $Pd_{0.68}Rh_{0.32}$ и $Pd_{0.23}Rh_{0.77}$ при 750°C. Согласно общепринятой фазовой диаграмме Pd-Rh, твердофазная растворимость металлов друг в друге при этих температурах несколько ниже, чем зафиксированная нами. Необходимость расширения границ твердофазной растворимости в системе Pd-Rh дополнительно подтверждается нашим экспериментом по отжигу смеси чистых металлов. Двухмесячный отжиг спрессованной мелкодисперсной смеси Pd и Rh в вакууме приводит к продуктам, аналогичным по составу продуктам отжига метастабильного твердого раствора $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ в тех же условиях. Подобный результат ранее уже был получен в работе [5] для системы Re-Rh, что потребовало пересмотра существующей фазовой диаграммы и расширения границ взаимной растворимости металлов. Отжиг наноразмерных метастабильных биметаллических частиц позволяет эффективно уточнять существующие фазовые диаграммы, т.к. наноразмерные объекты значительно быстрее приходят к состоянию равновесия, нежели массивные. Кроме того, получение наносплавов благородных металлов методом термолиза однокомпонентных предшественников не требует высоких температур.

[1] Massalski Ed. T. B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio (1990) 3, 3037-3038.

[2] Ouyang G., Tan X., Wang C.X., Yang G.W. Solid solubility limit in alloying nanoparticles // Nanotechnology, V. 17. 2006. P. 4257-4262.

[3] Schamp C.T., Jesser W.A. Two-Phase Equilibrium in Individual Nanoparticles of Bi-Sn // Metall. and Mater. Trans. A, V. 37A. June 2006. P.1825-1829.

[4] Ceylan A., Jastrzembski K., Shah I. Enhanced Solubility Ag-Cu Nanoparticles and Their Thermal Transport Properties // Metall. and Mater. Trans. A, V. 37A. July 2006. P.2035-2041.

[5] Filatov E.Yu., Shubin Yu.V., Korenev S.V. Study of nanoalloys formation mechanism from single-source precursors $[M(NH_3)_5Cl](ReO_4)_2$, M=Rh, Ir. //Zeitschrift fur Kristallographie, V. 26. 2007. P.283-288.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА ФАЗОВОЕ СООТНОШЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

О. О. Семивражская, Е.В. Кукуева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

semivrazhskaya@gmail.com

Гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) наиболее используемый биоматериал в качестве имплантатов, благодаря его кристаллохимическому подобию с костным минералом. Но использование традиционной керамики на основе ГАП не эффективно вследствие крайне низкой биорезорбируемости материала и малой трещиностойкости в растворных средах. Одним из способов решения данной проблемы является подбор условий спекания керамического материала, таких как температура и время спекания, концентрация исходных веществ и их массовое соотношение, а также атмосфера. По данным литературы известно, что пары воды сильно влияют на процесс спекания гидроксиапатита [1]. Поверхностная энергия материала – один из факторов, характеризующих влияние водяных паров на процесс спекания материала. Поэтому целью данной работы является изучение влияния давления водяных паров на фазовый состав и поверхностную энергию фосфатов кальция, в частности ГАП.

Были синтезированы порошки гидроксиапатита кальция и брушита методом осаждения из водных растворов $Ca(NO_3)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$[2]. Пирофосфат кальция был получен термическим разложением брушита. Трифосфат кальция был синтезирован твердофазным методом. С помощью РФА было установлено, что синтезированные порошки стехиометричные. Были приготовлены подложки на основе фосфатов кальция, которые обжигались при температуре воды 52ºС, 38ºС, что соответствует парциальному давлению водяных паров 6,80кПа и 4,00кПа. Для изучения влияния паров воды на поверхностную энергию ГАП, подложки травили в трубчатой печи при температуре 1000ºС и 1200ºС в течение 1 часа, давление паров воды при этом поддерживалось за счет термостатирования ванны с дистиллированной водой. В качестве потока газа был использован воздух, предварительно пропущенный через колонки с осушителем и аскаритом для удаления влаги и CO_2. Изучение поверхностной энергии материала проводили с помощью анализа профилей канавок травления керамического материала.

Исследования показали, что адсорбция воды на поверхности ГАП немонотонно влияет на поверхностную энергию. При увеличении давления водяных паров выше 6.8 кПа наблюдается шероховатость поверхности материала, что может быть связано с формированием так называемой естественной шероховатости. Присутствие воды в атмосфере при обжиге практически не влияет на изменение фазового состава ГАП и ТКФ, в то же время пары воды в случае пирофосфата кальция способствует стабилизации его низкотемпературной фазы.

[1]D.Bernache-Assolant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ I. Calcination particle growth//Journal of the European Ceramic Society 23 (2003)p. 229-241

[2] Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Керамические материалы на основе гидроксиапатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов // Неорганические материалы, 2007, №8, с.1005-1014

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ТИПА ЯДРО/ОБОЛОЧКА С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Р.Б. Васильев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
romvas@inorg.chem.msu.ru

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы с размером 2-10 нм и дисперсией размеров менее 10%, называемые также коллоидными квантовыми точками, представляют особый класс наноматериалов. Зависимость оптических свойств квантовых точек от размера представляет широкие возможности для создания солнечных батарей, лазеров, светодиодов, люминесцентных меток.

Особый интерес имеет создание аналога полупроводниковых гетероструктур на основе квантовых точек. Для коллоидных нанокристаллов одной из возможностей является объединение в одном нанокристалле полупроводниковых частей с разными электронными свойствами, например, при росте квантовых точек ядро-оболочка. Большой интерес к коллоидным квантовым точкам ядро-оболочка связан с возможностью пространственного разделения фотовозбужденных носителей зарядов внутри нанокристалла (тип II локализации). Варьируя размеры и состав квантовых точек ядро-оболочка, можно менять локализацию зарядов и независимо контролировать как спектральное положение полос люминесценции, так и коэффициенты экстинкции.

В докладе рассматриваются коллоидные квантовые точки ядро-оболочка на основе нанокристаллов полупроводников A2B6. Приводятся результаты исследования квантовых точек ядро-оболочка CdSe/CdS (тип I), CdTe/CdSe и CdTe/CdS (тип II), CdSe/CdTe (тип II), CdS/ZnSe (тип II) на основе сферических нанокристаллов и разветвленных нанокристаллов - тетраподов. Рассматривается выбор полупроводников для реализации пространственного разделения зарядов. Анализируется влияние условий синтеза (температура, концентрация стабилизатора) на размеры, химический и фазовый состав, морфологию полученных квантовых точек. Приводятся результаты исследования оптических свойств полученных объектов методами спектроскопии поглощения и люминесценции. Анализируется влияние размеров и пространственной организации частей квантовых точек на спектры поглощения и люминесценции. Возможности контроля спектрального положения полос квантово-размерных переходов сравниваются для квантовых точек типа I и типа II. Рассматривается спектральное положение и уширение полос поглощения и люминесценции в зависимости от толщины оболочки. Анализируется влияние оболочки на квантовый выход люминесценции. Приводятся результаты измерений коэффициентов экстинкции, отвечающих квантово-размерным переходам и бесструктурным областям спектра. Обсуждаются возможности пространственного разделения фотовозбужденных носителей заряда в квантовых точках ядро-оболочка в зависимости от состава и размеров. Рассматривается использование квантовых точек в качестве фотосенсибилизаторов для солнечных батарей.

ПОЛИФТОРИД ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}F_{24}$ – НОВЫЙ ПРЕКУРСОР В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

А. А. Филиппов, А.В. Рыжков, В.Б. Соколов

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
sokolov@iacph.kiae.ru

Проведен цикл исследований по замещению атомов фтора в полифторидах фуллерена $C_{60}F_{48}$ и $C_{60}F_{24}$ на функциональные группы различной природы. В результате установлено, что из всех известных полифторидов фуллерена C_{60} наиболее перспективным с научной и прикладной точек зрения представляется $C_{60}F_{24}$, который вследствие высокой химической активности легко вступает в реакции нуклеофильного замещения атомов фтора. Таким образом $C_{60}F_{24}$ является новым, перспективным прекурсором в синтезе функционализированных фторсодержащих соединений фуллерена. Исходный полифторид может быть легко получен по предложенному нами методу([1]) путем фторирования сольвата $C_{60}Br_{24}{\cdot}nBr_2$ дифторидом ксенона в безводном фтористом водороде при нормальной температуре. Метод селективный и обеспечивает количественный выход продукта реакции.

Синтезированы и проанализированы фторсодержащие производные C_{60} с различными заместителями: фторфуллеренолы, фторфуллерениламины, фтор-фуллеренсульфокислоты, соли четвертичных аммониевых оснований,

N-фторфуллерениламинокислоты, например, с аргинином: $F_8C_{60}(Arg)_6$.

Синтез фторсодержащих производных фуллерена осуществляется в нормальных условиях в органических растворителях либо в воде. В результате обнаружено, что в $C_{60}F_{24}$ имеются 16 подвижных атомов фтора, которые являются хорошими уходящими группами. При этом было установлено, что побочной реакцией при замещении атомов фтора является реакция элиминирования.

Механизм протекания этих реакций имеет сходство с механизмом S_N2, однако в случае с полифторидом фуллерена атака нуклеофилом не может проходить с обратной стороны атома углерода, связанного с уходящим атомом фтора, а должна проходить сбоку, что может свидетельствовать о ступенчатом механизме этой реакции. Вероятно, что нуклеофильное замещение атомов фтора в $C_{60}F_{24}$ является по существу реакцией присоединения-отщепления, очень сходной с реакцией S_N2Ar. Примечательно, что изоструктурный и изоэлектронный ему $C_{60}Br_{24}$ либо вовсе не вступает в реакции нуклеофильного замещения атомов брома, либо реакции протекают в жестких условиях и с небольшими выходами.

Результаты([2]) изучения биологических и токсикологических проявлений исследованных $C_{60}F_{24}$ и модифицированных фуллеренов позволяют считать их перспективными средствами и основой для создания лекарств и направленного транспорта физиологически активных веществ к органам-мишеням. Эти реакции различны и зависят от физико-химических особенностей углеродных наночастиц.

([1]). A.P. Dementjtv, V.N. Bezmelnitsin, A.V. Ryjkov, V.B. Sokolov. Abstract P-II, Book of Abstracts, Proc. 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany (1998).

([2]). Д.С. Сахаров, Н.Н. Каркищенко, А.А. Филиппов, А.В. Рыжков, *Биомедицина* № 1, 24-32 (2010)

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПАВ В МОДЕЛЬНОМ РАСПЛАВЕ НИКЕЛЯ С УЧЕТОМ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ

С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин

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

burtsev@ultra.imet.ac.ru

Развитие физикохимии металлических расплавов с участием наночастиц тугоплавких фаз (НЧТФ) приведет к дальнейшему совершенствованию технологии процессов рафинирования и модифицирования жидких и твердых металлов. Экспериментальные исследования по использованию НЧТФ позволят получить новые знаний для понимания указанного выше взаимодействия. Цель настоящего этапа работы состояла в изучении размерных факторов при введении НЧТФ в модельный металлический расплав с ПАВ для выработки практических рекомендаций по реализации указанного взаимодействия. Ранее [1] теоретически обосновали возможность адсорбционного взаимодействия и исследовали процессы взаимодействия НЧТФ Al_2O_3 (80% размером 35-110 нм) и TiN (80% размером 50-140 нм), полученных плазмохимическим методом, с расплавом никеля, содержащим ПАВ – серу (0,1667 % масс.). Разработали методику приготовления композиционного материала Ni + НЧТФ(25% масс) и ввода его в расплав при соотношении массы металла и массы композита 20:1. В системах Ni-S-Al_2O_3 и Ni-S-TiN происходило образование ансамблей НЧТФ+S и степень удаления серы составила 33 – 46 % и 27 – 42% отн, соответственно, и зависела от интенсивности перемешивания расплава, времени изотермической выдержки (в интервале от 2 до 10 мин.) и от типа введенных НЧТФ.

В настоящей работе изучили зависимости степени удаления серы от времени выдержки НЧТФ Al_2O_3 и TiN в жидком металле (2-10 мин); от размеров и количества наночастиц Al_2O_3 и TiN; от времени обработки смеси порошка Ni с НЧТФ в планетарной мельнице (0-300 мин.) и от концентрации серы в расплаве Ni-S (0,0775-0,1750 % масс.). Показали, что при указанной изотермической выдержке с уменьшением среднего размера Al_2O_3 от 300 до 30 нм значения степени удаления серы увеличивалась от 16 до 36 % отн., а с уменьшением среднего размера TiN от 1 мкм до 40 нм – от 16 до 32 % отн. При изменении количества НЧТФ Al_2O_3 в композите от 2 до 20 % масс. и при постоянной изотермической выдержке и соотношении массы металла и массы композита 20:1 наиболее оптимальное количество НЧТФ в композите составило 5-10 % масс. при степени удаления серы 20 - 23 % отн. Также показали, что изменение времени обработки смеси в планетарной мельнице от 0 до 300 мин. оказывает влияние на процесс удаления серы, значения которой изменялись от 16 до 29% отн., но оптимальным является время обработки 60 мин.

В исследовании подтвердили ранее выдвинутую гипотезу о возможном влиянии размера и типа НЧТФ с учетом лиофобных и лиофильных свойств на адсобцию ПАВ (серы) в модельных расплавах Ni-S и экспериментально определили оптимальные параметры этого процесса.

1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве на никеля. I. Гетерофазное взаимодействие. // Металлы, 2010, №6, с. 30-37

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛНИЯ БАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

А.А.Арсентьев[1], А.Б.Коростелев[1], И.О.Лейпунский[2], И.П.Арсентьева[3], Е.С. Зотова[2]

[1]Московский государственный вечерний металлургический институт, г.Москва
[2] Институт химической физики энергетических проблем РАН, г.Москва
[3]Московский государственный открытый университет, г.Москва
arsentyeva_i@msou.ru

Многочисленные экспериментальные данные по установлению основных аттестационных характеристик НП – формы, рельефа поверхности, средних размеров, характера распределения по размерам, фазового состава и распределения фаз в НЧ позволяет рекомендовать порядок их определения, представленный в таблице № 1:

Таблица №1

Методы исследования	**Физико-химические и структурные параметры порошков**
Измерение удельной поверхности ($S_{уд}$) $м^2/г$	Предварительное определение среднего размера НЧ
Метод вакуум-плавления	Определение содержания кислорода в НЧ металлов
Рентгеноструктурный анализ (РСА)	Оценка размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и распределения их по размерам; Фазовый состав, качественный и количественный.
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Оценка среднего размера НЧ, характера их распределения по размерам, формы, морфологии поверхности
Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	Оценка среднего размера НЧ, характера их распределения по размерам, формы, морфологии поверхности
Атомно-силовая микроскопия (АСМ) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)	Оценка формы НЧ, их размеров по осям X, Y, Z и особенностей нанорельефа поверхности НЧ
Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ)	Особенности строения НЧ, расположение фаз в НЧ.

Полагаем, что применение комплекса взаимодополняющих методик позволит получить достоверную информацию базовых характеристик наночастиц металлов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ С ГАЗОМ $O_2 + N_2$

Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев.

Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, г. Екатеринбург
NMBarbin@uralweb.ru

Распространенным методом получения порошков наночастиц является диспергирование расплава потоком газа [1]. В данной работе рассмотрена возможность применения термодинамического моделирования [2] для качественного описания процессов, происходящих в поверхностном слое капли алюминия при ее взаимодействии с газом $O_2 + N_2$.

Термодинамическое моделирование (ТДМ) заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния систем в целом (полный термодинамический анализ). Здесь под термодинамическими системами понимаются условно выделенные материальные области, взаимодействие которых с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой.

Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие расчеты, является программный комплекс АСТРА.4 [3].

При термодинамическом моделировании приняты следующие условия и допущения:

1) система равновесна и изолирована; 2) содержание исходных материалов в ней соответствует соотношению масс металла и газа при стационарном проведении реального процесса; 3) общее давление и интервал изменения температур соответствуют условиям реального процесса; 4) в системе могут существовать две конденсированные фазы растворов: металлического и шлакового (далее металл и шлак), а также фазы отдельных веществ; 5) содержание исходных материалов и продуктов взаимодействия, температура и давление в любой точке объема системы одинаковы, т.е. отсутствуют какие-либо градиенты распределения.

Термодинамическим моделированием установлено, что весь кислород и азот системы расходуется на образование Al_2O_3 и AlN. Их отношение составляет примерно 1:1 по массе. Повышение температуры в системе выше 2500К ведет к преимущественному нахождению в системе Al_2O_3.

Литература.

1. Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин, Физические и химические основы нанотехнологий. Физматлит, Москва, 2008, с.456.

2. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин, Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием расплавов, Изд-во ЮУрГУ, Челябинск; 2002, с. 166.

3. Ватолин Н. А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352с.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НАНОСТЕКЛОУГЛЕРОДЕ В БЛИЖНЕЙ УФ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. Н. Бехтерев

Магнитогорский государственный университет, г. Магнитогорск
alexbehterev@yandex.ru

Представления об электронном строении можно считать наиболее установившимися и актуальными в объяснении оптических свойств конденсированного углерода [1]. Валентные состояния атомов углерода в различных кристаллических модификациях углерода и наноуглерода описываются в терминах гибридизации электронных орбиталей. Стеклоуглерод (СУ), называемый еще полимерным углеродом, включает в основном фрагменты структуры с атомами углерода в *sp*- и sp^2- гибридизации. Основным структурным элементом sp^2-гибридизированного углерода является графеновая плоскость, в случае наноуглерода – деформированная плоскость (со сферической или цилиндрической симметрией). В sp- гибридизированных структурах атомы углерода объединены в полимерные цепочки полиинового и кумуленового типа. В работе сопоставлены наблюдаемые экспериментально селективные особенности в спектрах диффузного отражения образцов sp2- конденсированного углерода в ближней УФ области спектра с теоретическими расчетами оптических спектров аналогичных объектов. Термическая обработка образцов СУ в интервале 1500-3000оС увеличивала электропроводность, приводила к росту микрокристаллов от 35 Å до 54 Å, уменьшала концентрацию примесей [2].

На рис.1 приведены спектры диффузного рассеяния естественного света в ближней УФ области спектра.

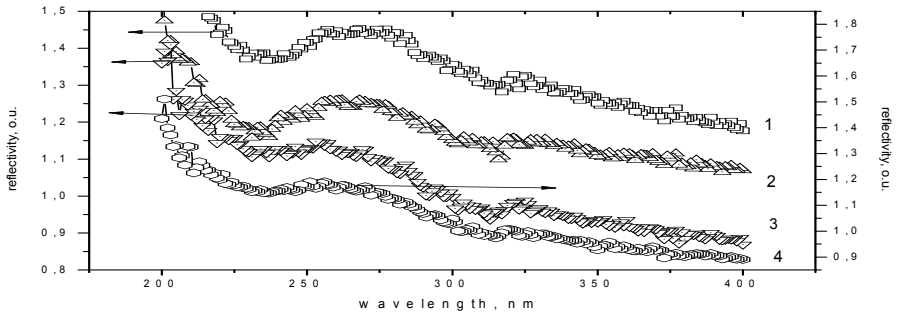


Рис.1. Спектр диффузного отражения образцов sp^2-гибридизированного стеклоуглерода углерода: 1- СУ1300, 2- СУ-2000, 3- СУ-2500, 4- СУ-3000

В спектрах диффузного отражения образцов СУ в ближней УФ области спектра зарегистрированы полосы селективного поглощения около 240-260 нм и вблизи 325 нм, которые согласно [1, 2] можно отнести к проявлению междузонных переходов $\pi - \pi$ - электронов вблизи точки М зоны Бриллюэна двумерной деформированной графеновой плоскости. Обнаружено хорошее согласие между данными результатами и теоретическими расчетами электронных переходов в СУ.

[1] Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода / Е. М. Байтингер. - Свердловск: УрГУ.- 1988, 152 с.

[2] Carbon molecules and materials / R. Setton [at al]. - L.-N.Y.: Taylor and Fransis. - 2002. - 489 p.

РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТЕКЛОУГЛЕРОДА В РАМКАХ МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ

А. Н. Бехтерев

Магнитогорский государственный университет, г. Магнитогорск
alexbehterev@yandex.ru

ИК-спектроскопия является прямым, неразрушающим, достаточно прецизионным, экспрессным методом структурного анализа, позволяющим определять атомно-молекулярный состав вещества, структурную организацию молекул, фононный спектр, дефекты и примеси в кристаллической решетке образцов.

В работе проведен расчет оптических характеристик - действительной и мнимой части комплексного показателя преломления $\tilde{n} = n + i\cdot æ$ - в широкой спектральной области, из ИК-спектров зеркального отражения по методу Крамерса-Кронига. Опорные значения оптических постоянных на границах спектрального диапазона интегрирования получены экспериментально по угловой зависимости коэффициента отражения *p*-компоненты поляризованного излучения методом определения главного угла (угла Брюстера). Объектами для исследования служили образцы стеклоуглерода (СУ), полученные пиролизом фенолформальдегидной смолы с последующей стандартной термической обработкой в области температур 1500 – 3000 ^{o}C [1]. Рентгеноструктурные исследования образцов СУ показали, что термическая обработка приводит к росту микрокристаллов в диапазоне 35 Å (СУ-1500) до 54 Å (СУ-3000). Причем даже у образца СУ-3000 наноразмерные области sp^2- структуры отличались от таковых для графита.

В спектрах поглощения образцов на фоне интенсивного неселективного поглощения обнаружены полосы избирательного поглощения в областях 1600, 1100, 2960, 1720 см$^{-1}$, идентифицированные колебательными состояниями углерода в наноразмерных sp^2- sp^1- структурах и примесями водорода и кислорода. Образцы СУ по физическим свойствам можно отнести к полупроводниковым структурам, обладающих замкнутой микропористостью [2]. В исследованиях объектов, обладающих несплошностью структуры, возникает дополнительная проблема – влияния и учета пористости, рельефа поверхности объектов на параметры колебательных состояний и на эффективные оптические свойства системы. Для этого в работе полученные результаты были подвергнуты дополнительной обработке в рамках модели эффективной среды в приближении Бруггемана [3] при вариации пористости до 50%. Расчеты показали, что пористость уменьшает значения коэффициента поглощения и показателя преломления образцов СУ, не изменяя положения, полуширины и относительной интенсивности селективных полос поглощения в ИК-спектре. Полученные результаты актуальны при расчетах излучательных и поляризационных свойств СУ и композиционных материалов на его основе из оптичских характеристик объектов.

[1]. Вяткин Г.П. Определение характера гибридизации валентных состояний атома углерода спектроскопическими методами / Вяткин Г.П., Байтингер Е.М., Песин Л.А.- Челябинск.- ЧГТУ.- 1996.

[2].Свойства конструкционных материалов на основе углерода /Соседов В.П. и др.- М.: 1975.

[3]. Ahn J. S. Effective-medium theories for spheroidal particles randomly oriented on plane / J. S. Ahn [et al.] //Phys. Rev. B. - 1995-I.- V. 52.- P. 15244 - 15253.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdTe/CdSe, CdTe/CdS И CdSe/CdTe С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

Д.Н. Дирин, М.С. Соколикова, Р.Б. Васильев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

ddirin@gmail.com

Возможность независимого контроля длины волны люминесценции и характерного времени жизни фотовозбужденной пары электрон-дырка представляет значительный практический интерес на пути создания фотоконвертеров нового поколения. Для коллоидных анизотропных полупроводниковых гетероструктур возможен не только дизайн электронной структуры и оптических свойств, но и управление локализацией носителей заряда. Ключевым моментом в реализации потенциала таких нанокристаллов является понимание механизмов их роста и зависимости их оптических свойств от размеров, состава и морфологии. Мы исследовали рост и оптические свойства коллоидных гетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподовCdTe и инвертированные гетероструктуры CdSe/CdTe на основе квантовых точек CdSe.

Коллоидные квантовые точки (нанокристаллы полупроводников) получены, исходя из олеата кадмия. В качестве стабилизатора использовали олеат кадмия и триоктилфосфин. Размер и морфология нанокристаллов исследованы просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ).

Методом ПЭМ показано, что использованные синтетические условия способствуют селективному росту оболочки CdSe или CdS на боковой поверхности лучей тетраподов CdTe. Толщина оболочки достигала 3 монослоев на концах лучей и уменьшалась в направлении центра тетрапода. Для гетероструктур CdSe/CdTe показано постепенная смена морфологии от сферических нанокристаллов до пирамид и затем тетраподов. Мониторинг оптических свойств гетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS в ходе роста оболочки показал сдвиг экситонной полосы поглощения и люминесценции на величину до 0.5 эВ относительно исходных тетраподов CdTe. В случае CdSe/CdTe сдвиг достигал 1 эВ. Показана линейна зависимость коэффициента экстинкции в области бесструктурного поглощения на 400 нм от количества добавленного материала прекурсора. При этом оптическая плотность первого экситонного максимума поглощения значительно уменьшалась, что указывает на пространственное разделение носителей заряда. Для гетероструктур CdTe/CdS показано расщепление полосы люминесценции на 2: одну с близкой шириной полосы (~40 нм) и вторую, более широкую (до 80 нм). Величина расщепления двух полос возрастала до 200 мэВ в зависимости от толщины наросшей оболочки, а их относительна интенсивность при этом менялась по экспоненциальному закону, что указывает на Больцмановское распределение заселенности уровней.

Совокупность экспериментальных фактов указывает на формирование типа 2 локализации носителей заряда для всех исследованных гетероструктур.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Я.А. Елфимова, И.А. Ананьева, А.Г. Мажуга, О.А. Шпигун

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва, elfimova_16@list.ru

Создание новых наноструктурированных материалов - одна из наиболее сложных ключевых задач, стоящих перед современной наукой. Большая площадь функциональной поверхности наночастиц золота и возможность ее ковалентной модификации различными серосодержащими органическими соединениями открывает путь к созданию нового класса неподвижных фаз для ВЭЖХ. Синтезированные нами сорбенты представляют собой силикагель, модифицированный наночастицами золота, стабилизированными L-цистеином (сорбент 1) и силикагель, модифицированный наначастицами серебра, стабилизированными L-цистеином (сорбент 2). Целью работы было сравнение хроматографических свойств полученных сорбентов и оценка применимости моделей удерживания Снайдера-Сочевинского и Скотта-Кучеры к выбранным системам.

В ходе работы золотые наночастицы получали восстановлением H[AuCl4] в водном растворе цитратом натрия с последующей адсорбцией полученных наночастиц на силикагеле. После этого цитрат-ионы, стабилизирующие поверхность наночастиц, меняли на L-цистеин. Серебряные наночастицы получали восстановлением AgNO3 в водном растворе глюкозой. Затем проводили модификацию поверхности силикагеля полученными наночастицами. Далее заменяли глюкозу, стабилизирующую поверхность наночастиц, на L-цистеин.

В работе изучены закономерности удерживания замещенных аминопиридинов, анилинов, пестицидов на синтезированных сорбентах в нормально-фазовом режиме хроматографии. В качестве подвижной фазы использовали смесь гексана с изопропанолом (концентрацию изопропанола варьировали в диапазоне 5-50 об.%). Установлено, что аминопиридины и их производные обладают наибольшим удерживанием на сорбенте 2, а наименьшим – на сорбенте 1. Причем удерживание увеличивается в ряду заместителей: Br ≈ Cl < H < CH3. Такая же закономерность характерна и для нитроанилинов. Удерживание растет в ряду орто < мета < пара, что хорошо согласуется с увеличением их дипольных моментов. В случае пестицидов не наблюдается единой закономерности. Показано, что удерживание сорбатов на синтезированных сорбентах можно описать с помощью моделей Снайдера-Сочевинского и Скотта-Кучеры. Модель Снайдера-Сочевинского наиболее хорошо описывает удерживание соединений, сильно адсорбирующихся на поверхности полярного сорбента (аминопиридинов, тебуконазола, дифеноконазола) во всем диапазоне изученных концентраций (r 0.9872-0.9983). Модель Скотта-Кучеры применима в более узком диапазоне концентраций изопропанола. Для наименее удерживаемых соединений (нитроанилинов, диниконазола) наблюдается некоторое отклонение точек от прямолинейной зависимости, что приводит к ухудшению коэффициентов корреляции (r 0.9643-0.9902). Возможно это связано с тем, что для менее полярных соединений начинают играть роль межмолекулярные взаимодействия в подвижной фазе, которые не учитываются в рамках выбранных моделей.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ЕГО СВОЙСТВА

И. В. Загайнов, Е. А. Трусова

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

igorscience@gmail.com

Нанокристаллический оксид церия – уникальный полифункциональный материал, широкий спектр применений которого связан с комплексом особых физико-химических свойств, включая ярко выраженную зависимость таких важных параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства, от размерного фактора.

В данной работе CeO_2 получали золь-гель методом. Параллельно приготавливали неорганическую (нитрат церия (III) и вода) и органическую (ПАВ, этанол, ацетилацетон) фазы, потом их соединяли. Далее полученный золь выпаривали, получая, таким образом, гель, сушили и прокаливали при температуре 500 °С. Варьируя соотношение ПАВ/Ce, добавку ацетилацетона, вид ПАВ получали порошки CeO_2 с различными характеристиками.

Готовые образцы изучали с помощью следующего комплекса методов: РФА, ПЭМ (Рисунок 1), адсорбция/десорбция азота (БЭТ, БДХ). Как один из примеров применения оксида церия – катализ, были протестированы образцы в модельной реакции окисления СО.

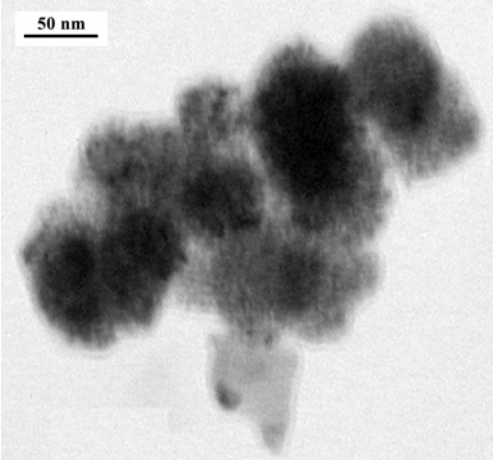


Рисунок 1. Микрофотография ПЭМ образца CeO_2.

Все полученные образцы имели размер кристаллитов менее 30 нм. При этом имели мезопористую или микро-мезопористую структуру с размерами пор 3-10 нм, а удельную поверхность удалось увеличить до 100 $м^2/г$.

При тестировании образцов на окисление СО, температура полной конверсии достигала при 190-200 °С, что является хорошим показателем для чистого оксида церия без добавок.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00917-а, Программы фундаментальных исследований № 21 Президиума РАН, Программы № 7 ОХНМ РАН.

ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФУЛЕРЕНОВ И СМЕСЕЙ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ БЕЗ ПРИМЕСЕЙ ЛЕГКИХ

В.А.Кескинов[1], В.Н.Постнов[2], А.А.Блохин[1], Ю.В.Мурашкин[1], О.А.Крохина[2], Е.Г.Грузинская[2], Н.А.ЧарыкоВ[1], М.В.Кескинова[1], А.А.Золотарев[1], С.В.Скачков[3], А.И.Лушин[3]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург;
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург;
[3]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург
keskinov@mail.ru

Разработана и испытана в полупромышленном масштабе технология разделения и получения индивидуальных фуллеренов C_{60}, C_{70} и смеси высших фуллеренов C_{76}, C_{78} и C_{84} из фуллереновых концентратов различного состава(патент РФ № 2302372 [1]). Разделение проводится хроматографически с использованием сорбента, также получаемого по разработанной авторами технологии (патент РФ № 2373992[2]). Растворы фуллеренов для хроматографического разделения готовили на основе концентратов фуллеренов различного состава и органических (ароматических) растворителей. Концентраты обогащенные фуллеренами большей массы, были выделены при переработке фуллереновой сажи по технологии, разработанной при участии авторов. Исходная сажа получена при электродуговом разложении графита, по технологии, разработанной в ЗАО «ИЛИП». Фуллеренсодержащие растворы подавались на хроматографическое разделение на колонну с рабочим объёмом 8 дм^3, заполненную синтезированным макропористым сорбентом для разделения фуллеренов. Изучено разделение ряда концентратов, обогащенных фуллереном C_{70} до 80-90%, а также концентратов, обогащенных высшими фуллеренами до 80%. Во всех случаях достигалось получение отдельных фракций фуллеренов C_{60} чистотой не менее 99,9%; C_{70} – 99% и суммы C_{76}, C_{78} и C_{84} – 98 %. При переработке концентратов, обогащенных фуллереном C_{70}, выход индивидуального фуллерена C_{70} в чистую фракцию составлял от 75 до 90% (от 3 до 5 граммов в зависимости от состава концентрата и нагрузки). При переработке концентратов, обогащенных высшими фуллеренами, выход индивидуальных фуллеренов в чистые по ним фракции колебался в пределах от 50 до 85 % в зависимости от органического растворителя и массы фуллерена.

Работа проводится при поддержке гранта РФФИ (проект № 09-03-003530-а).

[1] - А.А.Блохин, Ю.В.Мурашкин, В.А.Кескинов, А.К.Пяртман, М.А.Артемьева, Н.А.Чарыков Способ хроматографического разделения фуллеренов Патент РФ № 2302372 от 23.06.2005

[2] – В.Н.Постнов, А.А.Блохин, В.А.Кескинов, О.А.Крохина Способ получения сорбента для разделения фуллеренов. Патент РФ № 2373992 от 31.03.2008

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Е. П. Ковалев[1], Е. С. Васильева[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г.Москва*
kep@imet.ac.ru
[2]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, г.Санкт-Петербург*
katrinfr@inbox.ru

Как известно, халькогенидные соединения переходных металлов (например, W, Mo, Nb, V и др.) в наноразмерном состоянии формируют слоистую структуру типа «графит». Впервые, открытые в 1985 г., такие материалы получили название «неорганические фуллереноподобные структуры и неорганические нанотрубки». В данной работе поставлена задача изучения условий синтеза, всестороннего исследования структуры и свойств наночастиц дисульфида вольфрама для применения их в качестве твердосмазочных материалов.

Наночастицы дисульфида вольфрама были синтезированы в проточном реакторе вертикального типа путем пиролиза гексакарбонила вольфрама (ГКВ) $W(CO)_6$ в атмосфере инертного газа (He и Ar) в присутствие паров серы. Исследования фазового состава наночастиц проводились на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном CuKα излучении. Морфология полученных частиц и их распределение по размерам были изучены методом просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) высокого разрешения. Средний размер частиц определялся расчетным методом с применением уравнения Шеррера из данных рентгеноструктурного анализа и по результатам электронной микроскопии. Синтезированные наночастицы имели форму, приближенную к сферической, средний размер частиц (15-80 нм) увеличивался при увеличении температуры и уменьшении времени реакции.

Трибологические испытания WS2 наночастиц проводили на специальном стенде по схеме «вал-кольцо». Кольца были изготовлены из порошкового материала Ni80Cr20 с пористостью поверхностных слоев около 14-16%. Валы были изготовлены из стали 40Х. Импрегнация наночастиц осуществлялась через масляную суспензию под действием ультразвука. Режимы испытаний: нагрузка - 100 Н; скорость скольжения - 0,2 м/с; температура окружающей среды - 270 ^{o}C; остаточное давление среды - 10-2 Па. Испытаниям были подвергнуты десять пар трения. Коэффициент трения, полученный в результате испытаний, имел значения 0,07 - 0,08. Интенсивность изнашивания практически нулевая в течение четырех часов непрерывных испытаний. Таким образом, на наш взгляд, синтезированные неорганические наночастицы имеют огромный потенциал как твердосмазочные материалы для узлов трения, работающих в экстремальных условиях.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРЕНА В ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ МЕМБРАНЕ

А. А. Курова

Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена, г. Санкт-Петербург, annakurova@mail.ru

Сочетание высокой химической стойкости фторуглеродного скелета, развитой пористости и высокой прозрачности перфторсульфоновых мембран определяет возможность их применения в качестве носителей для получения и исследования оптических свойств широкого круга низкоразмерных форм капсулированных соединений. С целью получения пленочных люминофоров в качестве «гостевых» веществ могут быть использованы полициклические углеводороды, обладающие яркой флуоресценцией в фиолетово-синей области и способные при концентрациях $>10^{-3}$ М и фотооблучении образовывать эксимеры. В настоящей работе изучены спектрохимические особенности пирена, введенного в мембрану МФ-4СК пропиткой его растворами в гексане с последующим удаление растворителя.

Свойства молекул на поверхности твердых носителей имеют, как правило, ряд особенностей по сравнению с их состоянием в растворах. В спектрах поглощения пирена было установлено различие в растворенном и капсулированном состояниях, что отражает поляризацию молекул, закрепленных на стенках порового пространства мембраны. Измененное (по сравнению с раствором) состояние пирена в мембране находит отражение и в характере флуоресценции. Полосу высвечивания с максимумом 415 нм в спектрах образцов с низким содержанием пирена (0,02 мкмоль/г), незначительно смещенную относительно её положения в спектре раствора в длинноволновую область, следует приписать отдельным молекулам, закрепленных в полостях мембраны. При дополнительном повышении содержания пирена в мембране (до 2 мкмоль/г) появляется полоса высвечивания с максимумом 455 нм, заметно смещенная в коротковолновую область относительно флуоресценции в растворе и менее интенсивная, чем регистрируемая совместно с ней полоса свечения мономеров ($\lambda_{макс}$=415 нм). Указанные особенности отражают совместное присутствие в каналах мембраны как удаленных друг от друга (изолированных), так и существенно сближенных молекул пирена, вследствие структурной и энергетической неоднородности внутреннего пространства мембран, причем сближенные молекулы пирена практически не взаимодействуют в основном состоянии, но способны объединяться при возбуждении в излучающие бимолекулярные комплексы. В итоге есть основания считать, что полоса флуоресценции с максимумом 455 нм определяется спецификой капсулированного состояния пирена в мембране и проявляется в условиях ограниченной подвижности молекул в отличие от флуоресценции эксимеров в растворах, имеющей динамический характер.

Таким образом, регулируемое накопление пирена в поровом пространстве перфторсульфоновых мембран сопровождается изменением спектров поглощения, флуоресценции и ее возбуждения, указывающими на преимущественное и неоднородное распределение гостевого вещества в наноразмерных каналах носителя с постепенным увеличением числа сближенных молекул, способных к фотодимеризации.

НОВЫЕ НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Р.Б.Ромашкина, В.Д.Должикова, Д.А.Пичугина, Н.В.Зык

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

majouga@org.chem.msu.ru

В последние десятилетия были развиты теоретические и экспериментальные представления об адсорбции серосодержащих соединений на золотой поверхности и получении на их основе самоорганизующихся монослоев (СОМ). Большой интерес вызывают СОМ, получающиеся в результате адсорбции органических молекул, содержащих одновременно серосодержащий фрагмент и терминальную функциональную группировку. Одним из направлений в современной нанотехнологии является исследование физико-химичеких свойств наночастиц металлов (золото, железо, палладий и т.д.). Среди этих объектов наибольшее внимание уделяется изучению структуры и свойств нанокластеров золота, что связано с их эффективным применением в различных областях науки и техники в качестве биохимических сенсоров, лекарственных препаратов и катализаторов. Свойства кластеров этого благородного металла в первую очередь определяются способом синтеза, природой стабилизирующего лиганда, размером и формой наночастицы, ее зарядовым состоянием. В этой связи разработка синтетических подходов получения наночастиц золота с заданными свойствами представляется актуальным и своевременным.

Работа состояла из следующих этапов: синтез органических лигандов (тиолы, дисульфиды с терминальными функциональными группировками), модификация поверхности золота (наночастицы, пластины, электрод) полученными органическими лигандами, исследование физико-химических свойств, квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастица-лиганд.

В работе будут рассмотрены примеры модификации поверхности золота органическими лигандами и показаны области их применения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ NbC

А.Б.Михайлова, В.П. Сиротинкин, Ю.В.Благовещенский, В.Ф.Шамрай

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

AlMikhailova@yandex.ru

Различными рентгеновскими методами: по интегральной ширине рентгеновских линий (метод Хальдера-Вагнера), методами гармонического анализа формы рентгеновских линий и полнопрофильного анализа исследована субструктура порошков NbC. Использованы программные пакеты PDXL (Rigaku), WinFit и MAUD. Объектами исследования служили порошки карбида ниобия, полученные карботермическим восстановительным синтезом из пятиокиси ниобия и углерода (П1), и порошки карбида ниобия, изготовленные по технологии плазмохимического синтеза восстановлением пентахлорида ниобия в потоке нагретого до T ≥3000 K водорода в присутствии углеводородов (П2).

Эксперимент выполнен на дифрактометре Ultima 4 (CuKα излучение; фокусировка по Брэггу-Брентано). Опробованы два метода съемки: в первом случае на отраженном пучке был установлен изогнутый графитовый монохроматор и сцинтилляционный детектор, во втором - использовался высокоскоростной детектор (D/teX) с щелевым анализатором и никелевым фильтром.

Исследованные порошки были практически однофазны. На дифрактограммах порошка П1 эффект уширения рентгеновских линий практически не проявился и, в дальнейшем, он служил эталоном. Рефлексы на дифрактограммах П2 были значительно уширены.

При расчетах параметров субструктуры по методу Халдера-Вагнера участвовали 10 отражений в интервале $0{,}1680<\sin\Theta/\lambda<0{,}5885$. Для расчета методом гармонического анализа по программе WinFit использовали те же рентгеновские рефлексы за исключением <222> и <420>, для которых фактор восстановления формы оказался недостаточно высоким, по-видимому, вследствие перекрытия с ближайшими максимумами. По результатам этих расчетов наблюдался заметный разброс величины ОКР. Значения ОКР и микронапряжений этих же образцов были получены при полнопрофильном уточнении в пакете программ MAUD в интервале углов $30°<2\Theta<130°$.

Размеры ОКР полученные всеми указанными способами укладывались в интервал 80-140 Å (D), то есть они в ~ 2 раза меньше размера частиц, рассчитанных из величины удельной поверхности (210 Å). Подобное расхождение, по-видимому, связано со сложным строением частиц, имеющих агломерированный характер. Величины микронапряжений варьировались в интервале – 0,15-0,5%.

Обсуждаются возможные систематические ошибки при оценке параметров субструктуры различными методами: корректность подведения фона, анизотропия внутренних напряжений, выбор эталонов и аппроксимирующих функций для описания формы дифракционных максимумов.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

П.А. Музалев[1], И. Д. Кособудский[2], Н. М. Ушаков

[1]Саратовский государственный технический университет, г. Саратов;
[2]СФ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, г. Саратов
muzalyov@mail.ru

В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с синетзом полимерных материалов с аморфной структурой. Интерес к таким полимерам вызван в первую очередь тем, что они находят широкое применение в различных областях медицины. Кроме того, существует множество работ, согласно которым введение наночастиц металла в аморфные полимерные матрицы приводят к получению материалов с принципиально новыми свойствами (магнитными, оптическими), в частности нанокомпозиционных просветляющих покрытий для полупроводниковых систем (лазеров и фотоэлементов).

Данная работа посвящена синтезу нанокомпозитов на основе матрицы поли-(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПГЭМА) и наночастиц серебра, исследованию влияния введения наполнителя на кинетику полимеризации и физико-химических свойств полученных материалов.

Синтез наночастиц серебра осуществлялся методом фотохимического восстановления металлсодержащего соединения (МСС) в процессе полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), инициируемого УФ-облучением. Стоит отметить, что фотополимеризация является быстрым, удобным методом получения полимеров с узким распределением молекулярных фракций полимера.

Рассмотрен механизм фотовосстановления частиц серебра из коллоидных растворов в среде полимера. Детальные исследования кинетики и механизма радикальной полимеризации ГЭМА позволили установить, что процесс образования гель-фракции сопровождается интенсивной сшивкой молекул мономера с полным раскрытием C=C связей. При этом введение серебряных частиц приводит к снижению степени конверсии полимера на 10-15 % и увеличение продолжительности протекания фотохимической реакции.

В результате синтеза установлено образование фазы металлического серебра в виде наличия соответствующих характерных рефлексов на дифрактограмме рентгенофазового анализа.

В ходе работы были получены образцы с различной концентрацией металла (от 1 до 15 масс. %.). Средний размер частиц варьировался от 8 до 35 нм. Результаты исследования морфологии поверхности серебряных нанокомпозиционных покрытий с матрицей ПГЭМА говорит нам о том, что они обладают механической и оптической однородностью и являются перспективными для просветления солнечных элементов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ “Аналитическая ведомственная программа поддержки потенциала высшей школы” АВЦП (Грант 2.1.2/575).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРНА С60 В МОДЕЛИ ХАББАРДА

Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола
nanotubes59@mail.ru

Экспериментально у нейтрального фуллерена C_{60} полосы оптического поглощения наблюдаются при 4.84 eV, 5.88 eV и 6.3 eV [1]. Попытка объяснить эти полосы, была выполнена в [2], где методом конфигурационных взаимодействий был рассчитан энергетический спектр фуллерена. Согласно [2] полоса в 5,88 eV формируется переходами между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) в орбиталь лежащей выше нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО+1) ($h_u \to t_{1g}$), - значение 6,44 eV вместо 5,88 eV. Полоса в 6.3 eV формируется переходами между ВЗМО-1 в НСМО ($h_g \to t_{1u}$), - значение 6,93 eV вместо 6.3 eV. В [2] высказывается гипотеза, что конфигурационное взаимодействие между уровнями приводит к понижению значений переходов до наблюдаемых экспериментально.

Рис. Энергетический спектр и разрешенные переходы в C_{60}.

Нами энергетический спектр фуллерена был получен в рамках модели Хаббарда. Ее применимость к описанию электронных свойств исследуемой системы определяется, тем, что ее основные электронные свойства определяются подсистемой π - электронов, которые, являясь частично локализованными, допускают описание в модели Хаббарда [3]. В настоящей работе, мы, следуя [4], получили уравнения движения для операторов $a^{+}_{i,\sigma}$ рождения электрона в узле i со спином σ, и антикомутаторные функции Грина, их полюса определяют энергетический спектр системы, представленный на рисунке.

У нас переходы получаются равными 5,877 eV и 6,614 eV (см. рис.), первый почти точно совпадает с экспериментальным значением (5.88 eV), а второй (6.3 eV) всего лишь на 5% больше. В [2] полосу 4.84 eV не удается объяснить. Согласно результатам нашей работы эта полоса обусловлена переходом равным 4.864 eV (см. рис., линия 4.864 eV).

[1] S.Leach, M. Vervolet, A. Despres et.al Chem. Phys., **160**, 419 (1992)
[2] A.V. Nikolaev, I.V. et all, Phys. Rev., A, **77**, 012503 (2008)
[3] Мурзашев А.И. Известия вузов. Физика, №10,47 (2010)
[4] Миронов Г. И., ФТТ **49**, 527 (2007)

РАЗМЕРНЫЙ И ЗАРЯДОВЫЙ ЭФФЕКТЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АЛЛИЛЬНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Д.Ф. Мухамедзянова[1], Д.А. Пичугина[1,2], С.А. Николаев[1], А.Ф. Шестаков[2], Н.Е. Кузьменко[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва*

[2]*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка*

mukhamedzyanova@phys.chem.msu.ru

Наноразмерные частицы золота, иммобилизованные на γ-Al_2O_3 проявляют каталитическую активность в аллильной изомеризации аллилбензола. Активность катализатора увеличивается при уменьшении диаметра частиц до нескольких нанометров, а также при введении никеля на стадии роста наночастиц золота, приводящее, предположительно, к появлению активных центров $Au^{\delta+}$ [1,2].

Для изучения каталитических и адсорбционных свойств наночастиц металлов, в первую очередь золота, проведено квантово-химическое моделирование изомеризации аллилбензола в присутствии различных моделей катализаторов Au^q (где q=0,-1,+1), Au_4, Au_{20}, Au_{21}^+, Au_4Ni, Ag. Все расчеты были проведены методом функционала плотности (DFT/PBE) в программе PRIRODA 6 и Gaussian 03 в нерелятивистском (псевдопотенциал SBK) и скалярно-релятивистском подходах.

Расчет структуры смешанного кластера Au_4Ni выявил перераспределение электронной плотности, приводящее к появлению центров $Au^{\delta+}$ и $Au^{\delta-}$. Моделирование адсорбции аллилбензола на кластерах золота различного строения и заряда показало, что его взаимодействие происходит на наиболее координационно-ненасыщенном атоме золота со значительной активацией двойной связи углеводорода. Таким образом, зависимость активности наночастиц золота от их размера можно объяснить резким увеличением доли угловых и реберных атомов золота.

Для миграции двойной связи в присутствии катализаторов были исследованы различные механизмы, на промежуточной стадии которых образуется металл-гидридный комплекс, либо металл-циклоалкан, либо не происходит образование интермедиата. Изучение механизма изомеризации аллилбензола в присутствии одиночных атомов золота различного заряда показало, что энергия связи (E_b, кДж/моль) аллилбензола с золотом изменяется в следующем ряду: $Au^-(42) < Au^0(59) << Au^+(308)$. Энергия активации ($E_a$, кДж/моль) лимитирующей стадии оптимального пути образования транс-изомера изменяется в противоположном направлении: $Au^+(92) < Au^-(109) < Au^0(146)$. Таким образом, по данным расчета, активными центрами в изомеризации аллилбензола являются центры $Au^{\delta+}$, что согласуется с наблюдаемыми на опыте явлениями. Замещение золота на серебро не повлияло на механизм каталитической изомеризации аллилбензола, но привело к значительному увеличению энергии активации лимитирующей стадии.

Список литературы:

[1] Tkachenko O.P. et al., *Top. Catal.*, 2009, **52**, 344.

[2] Пичугина Д.А. и др., *Журн. Физ. Хим.*, 2011, **4** (в печати).

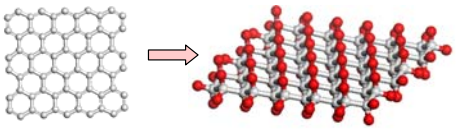
МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФЕНА В ГРАФАН. ПЕРВЫЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГРАФАНА

Н.А.Попова, Е.Ф.Шека

Российский университет дружбы народов, г. Москва
nad.3785@mail.ru

Хотя графит известен как одно из самых инертных химических веществ, группе ученых из Англии, Голландии и России удалось добиться химической реакции его единичного атомного слоя - графена - с водородом [1]. В результате получено совершенно новое вещество - графан, которое при очень низких температурах ведет себя как изолятор. Получению графана предшествовало предсказание возможности существования вещества с химической формулой (CH)n, полученное на основе квантово-химических вычислений [2]. Расчеты были произведены в рамках DFT при использовании сверхячеек с периодическими граничными условиями. Эти и все последующие расчеты, в которых структура сверхячейки считается известной, носят твердотельный характер и направлены, главным образом, на выявление особенностей электронной структуры графана как двумерного кристалла. Однако, когда возникает вопрос о физико-химических свойствах графана, среди которых наиболее важным является вопрос о реакции пространственно распределенной гидрогенизации графена, представление графена в виде гигантской молекулы кажется более перспективным, поскольку позволяет использовать для описания электронной природы мощный арсенал средств квантовой химии.

В настоящем докладе приводятся результаты квантово-химических вычислений применительно к молекуле графена (нанографену), направленных на выявление ее пошаговой гидрогенизации при взаимодействии графеновой мембраны, свободной и закрепленной по периферии, и превращения таким образом графена в графан (см. рис.1). В основу проведенного вычислительного синтеза положены следующие особенности электронной структуры графена [3, 4]:



1. лишние электроны атомов графена частично не спарены, образуя пул эффективно не спаренных (ЭНС) электронов общим числом N_D; этот пул определяет количественно химическую активность графеновой молекулы как целого;

2. ЭНС электроны, распределяясь по атомам графена, формируют карту парциальных долей ЭСН электронов на каждом атоме N_{DA}, представляющую собой карту атомной химической восприимчивости (АХВ) графена;

3. АХВ является количественным указателем, руководствуясь максимальной величиной которого в пределах карты АХВ можно произвести выбор атома углерода графена как для начала реакции присоединения, так и ее продолжения после пересчета карты АХВ на каждом шаге. Расчеты проведены с использованием полуэмпирической версии AM1 неограниченного приближения Хартри-Фока (приближение нарушенной симметрии).

[1] D.T.Elias et al. Science 323, 610, 2009.
[2] J.O.Sofo, A.S. Chaudhari, G.D.Barber. Phys. Rev. 75B, 153401, 2007.
[3] T.F.Sheka, L.A.Chernozatonskii. J. Exp. Theor. Phys. 110, 121, 2010.
[4] E.F.Sheka. *Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics*. Taylor&Francis: Boca Raton. 2011.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ

А.Н. Колеров, Д.С. Рухлов

Московский институт электронной техники (Технический Университет)
г.Москва
kolerov-miet@yandex.ru

Для экспериментов использовались коллоидные растворы на основе изопропилового спирта с примесями в нем наноматериалов (НМ): фулерен С60 (95%), одностенные («УНТ-бумага») и многостенные УНТ, полученные дуговым, лазерным и SVD-методами.

Раствор спирта с НМ прокачивался гидропомпой через кювету длиной 20-50мм и Ø~20-25мм, которая размещалась внутри (или вне) резонатора неодимового лазера, генерирующего световые импульсы (Ø~10мм, Ег~1-10 Дж, ti~100-600мксек.) Были опробованы два типа кювет - с ламинарным и тангенциальным протоком коллоидного раствора. Во время экспериментов фиксировалось изменение динамики лазерного импульса, регистрируемого скоростным фотоприемником с последующей фиксацией сигнала запоминающим осциллографом. Оптическая плотность раствора $D(\lambda) \sim \chi \cdot L$ (здесь χ – спектральный коэффициент поглощения, L-линейный размер, занимаемый раствором в кювете) могла меняться путем добавки наноматериала в раствор или путем его разбавления спиртом. Наличие кюветы с раствором в лазерном резонаторе (Rвых ~ 50% и Rгл~100%) вызывало появление повторяющихся коротких импульсов, длительностью (менее 1мкс) и скважностью (1-10мкс) между которыми менялась в зависимости от условий эксперимента (от концентрации НМ в кювете, энергии лазерного излучения, режима работы лазера и др.). При вне резонаторном расположении тангенциальной кюветы (с коллоидным раствором) в оптическом тракте, с ростом скорости прокачки раствора в кювете периферийные зоны лазерного пучка испытывают большее поглощение, чем осевая область. Это происходит из-за радиальной сепарации наноматериала, обусловленной меняющейся центробежной силой на НМ при токе раствора через тангенциальную кювету. Последнее оказывает влияние на радиальный профиль поглощения, т.е. кювета с тангенциальным током коллоидного раствора ведет себя аналогично «мягкой» (аподизирующей) диафрагме. В качестве тестового, был проведен качественный эксперимент при создании условий аподизации для лазерного света, проходящего через коллоидный раствор. После прохождения лазерного излучения через тангенциальную кювету и его воздействия на черную бумагу (или термобумагу), приводило к образованию на ней ожогового пятна, размер которого уменьшался на 15-25% в зависимости от скорости протока раствора и концентрации НМ в растворе. Такой характер поведения раствора с НМ в тангенциальной кювете, позволяет выдвинуть предположение, что использование наносред в жидкостях (или легко застывающих оптически прозрачных средах), протекающих через тангенциальную кювету, можно использовать в качестве мягких диафрагм для лазерных источников, включая силовые. Стоимость таких устройств будет ниже, чем у традиционно используемых диафрагм. Еще одна особенность заключается в том, что световые размеры таких диафрагм могут быть значительными и использоваться для широкоаппертурных интенсивных лазерных потоков. Кроме этого изучалась возможность применения НМ для нанесения на поверхность полированного кремния и его использования в качестве приемных элементов для лазерного излучения. НМ наносились при атмосферном давлении на кремний, установленный под разными углами к углеродной мишени, которая облучалась короткими импульсами. В лазерном факеле происходил термический синтез НМ, а продукты эрозии высаживались на кремниевую подложку. Полученные элементы опробованы в качестве приемников лазерного излучения.

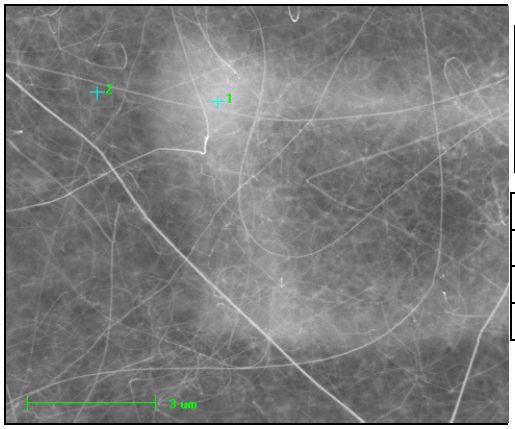
ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ХЕМОСОРБЦИИ ДАТЧИКА

В.И. Чепурнов, К.П. Сивакова

Самарский государственный университет, г. Самара
sivakovakp@mail.ru

Наиболее привлекательно применение нанопористых структур в качестве чувствительного элемента химического газового датчика [1]. В силу особенностей физико-химического механизма функционирования хемосорбционного датчика важную роль играют технологические приемы формирования пористой структуры. Использование диффузионной технологии преобразования кремниевой фазы подложки в фазу пленки карбида кремния предполагает вариации формирования структуры por–SiC/Si: - изготовление методом электролитического травления на подложках кремния слоя por–Si с последующим преобразованием структуры por–Si/моно–Si в структуру por–SiC/Si; - изготовление гетероструктуры: пленка моно–SiC/подложка моно–Si и последующее преобразование пленки моно–SiC методом электролитического травления в структуру por–SiC/Si. Первому варианту следует отдать предпочтение в силу следующих причин: - кинетика процесса преобразования фазы por–Si в фазу por–SiC выше, чем фазы моно–Si в фазу SiC; - процесс преобразования сопровождается точечным дефектообразованием ростовой и тепловой природы, как это показано в наших публикациях; - точечные дефекты в химических полупроводниковых газовых датчиках выступают в роли активных центров хемосорбции.

Особенности наноточечного дефектообразования в структуре por–SiC/Si. В данной работе анализировались процессы наноточечного дефектообразоваия тепловой, ростовой и примесной природы. Подложки кремния в контейнере заключенном в кассету экспонируются в газовом потоке водорода, содержащего углеводороды при температурах включающих формирование нитевидных структур, изображение и состав которых приведены на рисунке ниже.



Element	*Wt%*	*At%*
C K	□9.68	33.19
O K	16.28	20.61
SiK	64.05	46.20

Ele□□nt	*Wt%*	*At%*
C K	13.53	26.18
O K	03.5□	05.17
SiK	82.92	68.65

Рис. 1. – Изображение получено на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200, оснащенного приставкой EDAX Pegasus для локального РФА наноразмерных объектов.

[1] Shields V. B. Ryan M. A. Williams R. M. Spencer M. G. Collins D. M. Zhang D. A Variable Potential Porous Silicon Carbide Hydrocarbon Gas Sensor // Inst. Phys. Conv., 1996. — №7. — С. 1067–1070.

НАНОСТРУКТУРНАЯ КЛАСТЕРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЯМР ^{55}Mn ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ МАРГАНЦЕМ

А.В. Пащенко[1], А. Г. Сильчева[2], В.П. Пащенко[1,2], В.К. Прокопенко[1], Ю.Ф. Ревенко[1], А. А. Шемяков[1], Ю.М. Гуфан[3]

[1]*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк,* alpash@mail.ru

[2]*Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Луганск*

[3]*Южный федеральный университет, НИИ Физики, г. Ростов-на-Дону*

Исследование дискуссионной природы колоссального магниторезистивного эффекта является одной из актуальных проблем физики твердого тела. Наибольший интерес вызывают манганит-лантановые перовскиты со сверхстехиометрическим марганцем, которые представляют собой дефектные твердые растворы. Влияние замещения сверхстехиометрического марганца, в частности Ni, на дефектность структуры, фазовые переходы и свойства манганит-лантановых перовскитов обуславливают актуальность наших исследований.

Рентгеноструктурным, магнитными, резистивным и магниторезистивным методами были исследованы керамические образцы $La_{0.6}Sr_{0.2}Mn_{1.2-x}Ni_xO_{3\pm\delta}$ (x=0-0.3), полученные методом двухстадийного твердофазного синтеза.

Согласно рентгеноструктурным данным все образцы были практически однофазными и содержали ромбоэдрическую ($R\bar{3}c$) искаженную перовскитовую структуру, параметр которой при увеличении x уменьшался от a=7,760 Å (x=0) до 7,746 Å (x=0.3). Используя механизм дефектообразования, заключающийся в суперпозиции разновалентных ионов марганца $2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{4+}_{0.5} + Mn^{2+}_{0.5}$ и цикличности изменений их валентностей в процессе нагрева, отжига и охлаждения, были получены молярные формулы реальной перовскитовой структуры, содержащей катионные, анионные вакансии и наноструктурные кластеры, образовавшиеся за счет сверхстехиометрического марганца. Ионы Mn^{2+} кластера находятся в деформированных *A*-позициях с нарушенным анионными вакансиями координационным числом (к=8 или 9), ионы Mn^{4+} кластера – в *B*-позициях с к=5.

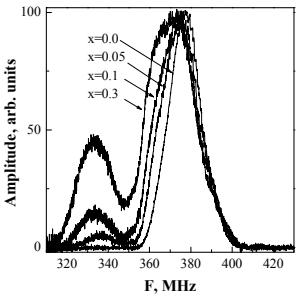


Рис. 1

Магнитные и резистивные исследования показали, что для всех образцов характерно наличие фазовых переходов «ферро-парамагнетик» T_c и «металл-полупроводник» T_{ms}, температуры которых понижаются с увеличением x вследствие ослабления обменных взаимодействий между $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$. Для определения резонансных частот, локальных магнитных и валентных состояний ионов марганца и неоднородности их окружения использовали ЯМР ^{55}Mn (метод «спин-эхо»). Широкие асимметричные спектры (рис. 1) подтверждают высокочастотный электрон-дырочный обмен между $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ и свидетельствуют о неоднородности их окружения другими ионами и дефектами. Появление в области пониженных частот сателлитных уширений свидетельствуют о частичной локализации ионов Mn^{4+}, вблизи которых из принципа электронейтральности должны находиться ионы Sr^{2+} и катионные вакансии.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Г.Ю. Сименюк, И.И. Образцова, Н.К. Еременко, А.Н. Еременко

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,г. Кемерово
galina-simenyuk@yandex.ru

В современной науке одним из актуальных направлений является 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, антидетонационных присадок к бензинам и моторным топливам и др.

Ранее нами были разработаны палладиевые трифенилфосфиновые катализаторы, обладающие высокой активностью, селективностью (до 100 %) и стабильностью (более 50 циклов гидрирования) при восстановлении различных ароматических нитросоединений молекулярным водородом при низкой температуре 30-60°С и атмосферном давлении. Предлагаемые нами технологии являются экологически чистыми, так как в ходе реакции не образуется побочных продуктов. Выход и чистота получаемых аминов близки к 100. Изучено влияние соотношения Pd/P, структуры различных типов углеродных носителей (активированный уголь, углеродное волокно, наноалмаз и др.), природы растворителя и заместителей в ароматическом кольце на каталитическую активность.

В настоящей работе в качестве катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений были исследованы различные наноструктурированные биметаллические системы (Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Ag), так как согласно литературным данным введение второго металла способствует повышению каталитической активности, селективности и стабильности катализатора. Влияние второго металла и других промоторов на эффективность катализаторов в реакции гидрирования связано с их влиянием на геометрические и/или электронные свойства активных центров катализатора. В качестве модельной реакции была выбрана реакция гидрирования нитробензола молекулярным водородом.

Биметаллические наноструктурированные катализаторы получали восстановлением солей соответствующих металлов (K2PdCl4, AgNO3, CuSO4·5H2O, NiCl2·6H2O) гидразингидратом. Содержание палладия в катализаторах составляло 4%. Обнаружено, что порядок введения реагентов при получении катализаторов оказывает существенное влияние на каталитическую активность, так как влияет на структуру и распределение активных центров катализатора. Во всех каталитических системах наименее активными оказались катализаторы, полученные одновременным восстановлением солей палладия и одного из выбранных металлов (Ni,Ag,Cu). При раздельном и поочередном восстановлении палладия и другого металла каталитическая активность выше в несколько раз. Также установлено, что природа второго металла в биметаллической паре оказывает существенное влияние на каталитическую активность. Наиболее активной оказалась каталитическая система Pd-Ni, у которой скорость гидрирования в 4-10 раз выше, чем у систем Pd-Ag, Pd-Cu.

Таким образом, скорость гидрирования на биметаллических наноструктурированных катализаторах выше, чем на металлическом палладии и зависит от технологии приготовления катализатора. Активность катализаторов увеличивается в следующей последовательности Pd<Pd-Cu< Pd-Ag<< Pd-Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-98001 р_сибирь_а).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА КРЕМНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕКСТУРУ γ-Al_2O_3

А.А. Шутилов[1,2], Г.А. Зенковец [1,2], С.В. Цыбуля[1,2], В.Ю. Гаврилов [1]

[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*
[2]*Новосибирский государственный университет, г. Новособирск*
alshut@catalysis.ru

Оксид алюминия широко используется в качестве носителя для оксидных и металлических катализаторов. Свойства оксида алюминия определяются структурными особенностями его полиморфных модификаций, среди которых метастабильная фаза γ-Al_2O_3 является наиболее перспективной, поскольку обладают высокой удельной поверхностью и развитой пористой структурой. Фазовое превращение γ-Al_2O_3 в α-Al_2O_3 через промежуточную фазу δ-Al_2O_3 приводит к резкому снижению дисперсности и ухудшению его свойств как носителя. В связи с этим, развитие научных основ синтеза нового поколения термостабильных материалов на основе Al_2O_3 является актуальной задачей.

В работе изучено влияние добавок оксида кремния на микроструктуру γ-Al_2O_3, термостабильность, дисперсность и пористую структуру в широком интервале температур.

Из данных РФА и электронной микроскопии следует, что структура γ-Al_2O_3, прокаленного при температуре 500-600^{0}C, в наиболее развитой плоскости (110) состоит из стыкующихся между собой протяженных блоков с поперечным размером 1-3 нм, ориентированных в направлении [111], с образованием между ними протяженных дефектов, в которых стабилизированы гидроксильные группы. Структура блоков достаточно сильно разупорядочена и состоит из доменов, стыкующихся между собой некогегентным и когерентным образом. При термообработке выше 950-1000^{0}C происходит постепенная дегидратация, увеличение размера первичных частиц с формированием регулярной структуры, что, в свою очередь, приводит к фазовому переходу γ-$Al_2O_3 \rightarrow$ α-Al_2O_3. Допирование γ-Al_2O_3 добавками оксида кремния в количестве 5-20 мол.% приводит к увеличению его термостабильности, температура образования оксида α-Al_2O_3 в зависимости от концентрации добавки повышается на 100-200^{0}C. По-видимому, это связано с сохранением нанокристаллической структуры γ-, δ-Al_2O_3 до более высоких температур, вследствие стабилизации Si-OH групп в дефектах структуры.

Стабилизация нанокристаллического типа структуры метастабильных форм оксида алюминия при допировании его добавками оксида кремния при температурах выше 700^{0}C приводит к стабилизации более высокой удельной поверхности и более развитой пористой структуры по сравнению с оксидом γ-Al_2O_3, не содержащим модифицирующих добавок.

Выполнение работы поддержано грантом междисциплинарного проекта СО РАН № 36, грантом Министерства образования и науки РФ (проект 2.1.1/729), госконтрактом Рособразования № П252/23.07.2009.

«КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ» НА ГРАФЕНОВЫХ ПОЛОСАХ КРЕСЕЛЬНОГО ТИПА

А.С.Елисеев, В.И.Артюхов, Л.А.Чернозатонский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва
artemiy.el@gmail.com

Графен представляет собой двумерный кристалл, состоящий из атомов углерода, связанных посредством sp^2-гибридизации.

В работе исследуются электронные свойства специфических E(eV) графеновых нанолент с периодически меняющейся шириной – квазиодномерных сверхрешёток. Здесь представлен лишь один пример исследуемых сверхрешёток.

Были рассмотрены сверхрешётки с увеличивающейся «уголком» широкой частью. А именно, мы взяли структуру 7(5)5(3) (7-количество атомов, укладывающихся по ширине в «широкой» части сверхрешётки, 5 – по ширине «узкой» части сверхрешётки) и достраивали широкую часть, подобно пирамидке.

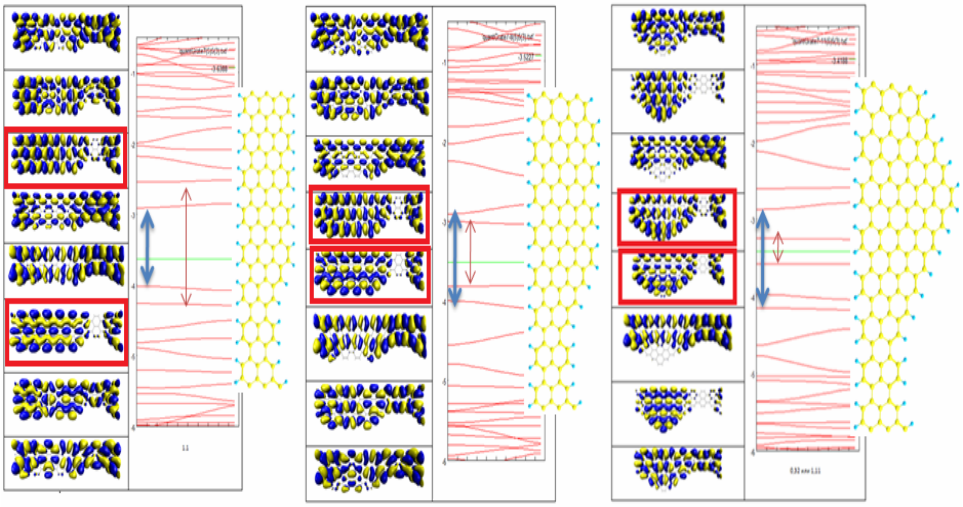


Рис.1. Для каждой структуры построена зависимость E(k) (в правой части каждой из пяти таблиц). В левой части построены волновые функции электронов для 8 уровней: 4-е уровня ниже энергии Ферми, и 4-е выше энергии Ферми. Синей стрелочкой обозначена ширина запрещённой зоны. Красной стрелочкой обозначено расстояние между двумя ближайшими локализованными состояниями. На всех рисунках в красной рамке выделены ближайшие к уровню Ферми локализованные состояния. На 2-х нижних рисунках в коричневой рамке выделены следующие локализованные состояния.

Локализованные состояния, выделенные на рисунке красными и коричневыми рамками, соответствуют горизонтальным линиям на графике зависимости E(k). Такие состояния ещё называют «квантовые точки». Т.е. электроны на данных горизонтальных энергетических уровнях локализованы, что отчётливо видно в левой части каждого из 5 изображений на рис. 1.

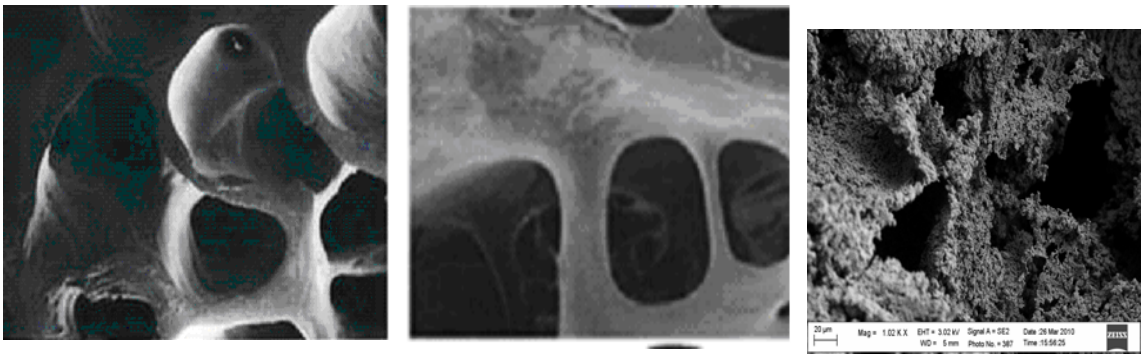
На двух нижних изображениях рис. 1 отчётливо видны состояния, в которых на острие «зубчика» Ψ оказывается равным 0 (состояния между красной и коричневой рамкой). В таком случае этот «зубчик» не влияет на транспорт электронов в сверхрешётке.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ВЕРТЕБРОЛОГИИ

И. В. Шемякина, В. В. Мухин, О. В. Медведко, А. М. Аронов

ХК ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, E-mail: Shemyakina@nevz.ru

Структурную прочность кости обеспечивают твердо-эластические характеристики костного матрикса и степень его пористости. В структурном отношении практически все они представляют собой упорядоченные пространственные решетки, конфигурация и размеры ячеек в которых постоянны или изменяются в соответствии с требуемыми условиями. На нижеприведенных фотографиях (рис. 1) в сравнении показана микроструктура костной ткани человека и структура пористой биосовместимой керамики. На фотографиях наблюдается идентичность пористой структуры сравниваемых материалов, (наличие сквозной пористости, подобие геометрических параметров пор и зерна микроструктуры).



а) б)

Рис. 1 Структура высокопористой губчатой костной ткани (а) и пористой керамики, полученной в ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» из Al_2O_3 - ZrO_2 с добавкой нанокорунда (б), РЭМ

Решение вопроса биомеханической совместимости материала искусственных имплантатов найдено при использовании для ее получения добавки тонкодисперсных нанопорошков, обеспечивающих требуемую пористую структуру керамики.

Учитывая вышеизложенное, можно сказать, что основными принципами создания оригинальных керамических материалов для остеоимплантатов являются два принципа: 1) создание в пористом каркасе особых стержневых структур сохраняющих прочность на границах вследствие спекания с использованием наноструктурных порошков; 2) формирование разветвленной поверхности порового пространства материала, обеспечивающее возможность ее модификации биоактивными полимерами, гидроксиапатитом и др.

В частности, нами используется гидроксиапатит, синтезированный механохимическим методом по технологии, разработанной ИХТТМ СО РАН. Эндофиксаторы для позвоночника с нанесенным гидроксиапатитом были имплантированы крысам и дали положительную реакцию, а в перспективе полученные результаты могут быть использованы для разработки керамических конструкций, замещающих металлические, имплантируемые в настоящее время.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова, Г.В. Шувалов, И.В. Клековкин, А.В. Мостовщиков, М.П. Русанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск
e-mail: genchem@mail.ru

В настоящее время идёт накопление информации о свойствах нанопорошков металлов и способах их получения [1]. Прогнозируемое появление наноиндустрии требует разработки и стандартизации методик и методов аттестации продукции [2]. Такие методы аттестации планируется разработать на основе изучения физико-химических свойств нанопорошков.

В работе впервые предложены 4 параметра химической активности, которые как отпечатки пальцев, характеризую вещество: температура начала окисления ($t_{н.о.}$), максимальная скорость окисления (V_{max}), степень окисленности (α) и удельный тепловой эффект окисления (ΔH). Набор всех параметров характеризует конкретное вещество – конкретный металл, не обязательно в нанодисперсном состоянии. Вместе с тем, в разработанных стандартах [3] введено ограничение на величину навески анализируемого нанопорошка, превышение которой приводит к выходу из строя измерительной ячейки.

Применение 4-х параметров позволяет: 1) определить склонность образца нанопорошка к пирофорности; 2) рассчитывать параметры реакционной способности и её изменение при хранении; 3) совместимость порошков между собой и с реагентами; 4) взрыво-пожароопасность порошков и их смесей.

Таблица.1. Параметры химической активности нанопорошков металлов

Нанопорошок	$t_{н.о.}$, °C	V_{max}, мг/с	ΔH, Дж/г	α
Al	420	0,19	4,6	33,7
Cu	120	0,05	1,6	20,3
Fe	150	0,09	2,1	14,1
Ni	310	0,07	1,7	12,4

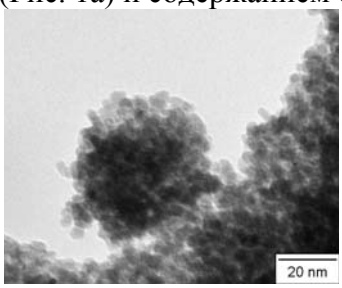
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnO_2 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Р.Г. Павелко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

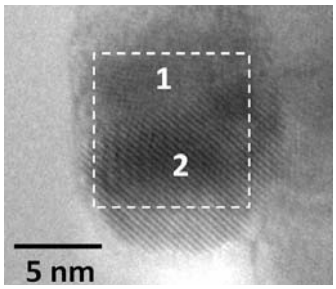
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва

По мнению многих специалистов, проблема, препятствующая широкому внедрению полупроводниковых газовых сенсоров, прежде всего, заключается в низкой селективности детекторов (особенно на открытом влажном воздухе). В данной работе на примере высокодисперсных оксидных систем SnO2-MetOx (где Met – элементы IIIB, IVB групп) и SnO2-Met/Met (где Met – Pd, Pt, Rh) исследовано селективное и неселективное взаимодействие газочувствительных материалов с водородом в присутствии паров воды.

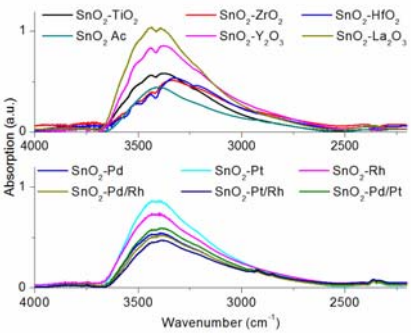
Сенсорные материалы синтезированы с использованием координационных соединений в качестве прекурсоров соответствующих оксидов для гидролитического соосаждения SnO_2 и оксидов элементов IIIB и IVB групп. Полученные материалы обладают кристаллической структурой рутила (cassiterite) и отличаются низким значением среднего размера кристаллитов (от 1.7 до 2 нм), узким диапазоном распределения частиц по размеру с максимумом распределения 5 нм (Рис. 1а) и содержанием основных примесей Na и Cl менее 0.01 масс.%.



а)



б)



в)

Рисунок 1. а – ПЭМ фотография SnO_2; б – ПЭМ фотография высокого разрешения SnO_2 с нанесенными кластерами палладия (1 и 2 – области соответствующие кристаллическим решеткам SnO_2 и PdO, соотв.); в – ИК спектры материалов в области ν_{OH}.

Методом регистрации диффузного отражения ИК излучения, в режиме нагрева образцов в воздушной атмосфере, содержащей 100 ppm H_2 и/или 2.1% H_2O (*in situ* DRIFTS) показано, что нанесение Pd, Pt, Rh на поверхность оксидов приводит к неселективному взаимодействию материалов, как с водородом, так и с парами воды. Кроме того, примеси благородных металлов, равно как и примеси Na и Cl негативно влияют на термическую стабильность газочувствительных материалов.

СЕКЦИЯ 2 - НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ (1D) МАТЕРИАЛЫ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В НАНОШКАЛЕ И МЕТОДЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю.И. Головин

Тамбовский государственный университет, г. Тамбов

Физико-механические свойства наноструктурных материалов и традиционных, но испытывающих деформацию в нанообъемах (сечениях), не могут быть пока предсказаны теоретически с высокой степенью надежности и требуют экспериментального изучения. Экспериментальные средства для субмикро- и наномеханических испытаний можно разделить на четыре больших группы: наноиндентометры (включая наноскретчметры), атомно-силовые микроскопы, оптические и магнитные пинцеты.

Наноиндентометры позволяют реализовать несколько схем механических испытаний и при наличии соответствующих программ обработки первичных («сырых») данных извлекать более десятка различных механических характеристик материала в субмикрообъемах: твердость, предел текучести, модуль Юнга, K1C и др. Комбинация трех инструментов, размещенных в одной колонне: сканирующего электронного микроскопа, сфокусированного ионного пучка и наноиндентометра, дает возможность сформировать образцы необходимой формы и размеров, провести их наномеханические испытания на локальное и одноосное сжатие, растяжение, изгиб, разрушение и др. Атомно-силовые микроскопы в контактной моде обеспечивают бóльшую степень локализации нагрузки, прикладываемой к испытываемому образцу, и соответственно этому, меньшую силу воздействия на материал, но ввиду ряда особенностей позволяют получить лишь полуколичественную информацию о механических свойствах. Оптические и магнитные пинцеты втягивают диэлектрическую или магнитную частицу, закрепленную на одном конце квазиодномерного объекта (нановолокна, нанокристалла, макромолекулы) в в неоднородное электрическое или магнитное поле соответственно. При этом одновременно измеряется сила, приложенная к объекту, и его деформация. Таким способом удается определить критические силы для изменения конформации одиночных макромолекул при растяжении, расплетании двойной спирали ДНК, разрыва ковалентной связи и др. Регистрируемые при этом силы измеряются пиконьютонами, а деформации – долями нанометра. Данные, полученные перечисленными выше методами, свидетельствуют, что теоретическая прочность вполне достижима на практике и может быть реализована в перспективных материалах и конструкциях нового поколения.

Список литературы

Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность в наношкале. УФН. 2009. т. 179. С. 137-158.

Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор). ФТТ. 2008. т. 50. Вып. 12. С. 2113-2142.

Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. 312 с.

Neuman K.C., Nagy A. Single-molecule Force Spectroscopy. Nature Methods. 2008. V. 5. № 6. P. 491-505.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ

С.В.Демишев[1], С.В.Балахонов[2], В.В.Глушков[1], А.В.Григорьева[2], Е.А.Гудилин[2], Т.В.Ищенко[1], А.В.Кузнецов[3], Х.Ота[4], Н.А.Самарин[1], А.В.Семено[1], Н.Е.Случанко[1], А.Л.Чернобровкин[1], Б.Р.Чурагулов[2]

[1]Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
[3] Московский инженерно-физический институт, Москва
[4]Университет Кобе, г. Кобе, Япония
e-mail: demis@lt.gpi.ru

Исследованы статические и динамические магнитные свойства наноматериалов на основе оксида ванадия (многостенных нанотрубок VOx-NT, наностержней VOx-NR, нанослоев VOx-NL и аэрогелей VOx-AG). Измерения высокочастотного (60 ГГц) ЭПР в температурном интервале 1.8-220 K показали, что в наностержнях, нанотрубках и аэрогелях при понижении температуры наблюдается переход от температурной зависимости магнитной восприимчивости ферромагнитного (ФМ) типа к температурной зависимости антиферромагнитного (АФМ) типа [1]. Установлено, что ФМ-АФМ кроссовер, наблюдаемый в окрестности Tc~110 K, сопровождается низкотемпературным ростом константы Кюри в 2.7-7 раз при неизменности величины элементарного осциллирующего магнитного диполя. Найдено, что магнитная восприимчивость VOx-NL, VOx-NT и VOx-AG при низких температурах обнаруживает аномальную степенную зависимость, свидетельствующую о возникновении квантового критического режима.

Измерения статических магнитных свойств VOx-NR, VOx-NL, VOx-NT и VOx-AG в магнитном поле до 5 Тл в диапазоне температур 1.8-300 K позволили установить, что только часть полной намагниченности образцов Mosc принимает участие в магнитных колебаниях, ответственных за ЭПР, и статическая намагниченность представима в виде M=Mosc+M0. При этом для нанослоев VOx-NL и нанотрубок VOx-NT вклад M0 имеет простой ван-флековский вид M0(T)≈const и M0<<M. В случае VOx-NR и VOx-AG неосциллирующий вклад в намагниченность M0 обнаруживает сложную зависимость от температуры и при низких температурах оказывается сравнимым с осциллирующим вкладом Mosc. Такое поведение указывает на то, что в VOx-NR и VOx-AG магнитные ионы V4+ могут находиться в различных спин-флуктационных состояниях.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», программами РАН «Сильно коррелированные электроны в металлах, полупроводниках и магнитных материалах», «Квантовая физика конденсированных сред» и грантом РФФИ 09-03-01122-а.

1. С.В.Демишев, А.Л.Чернобровкин, В.В.Глушков и др. Письма в ЖЭТФ, 91, 12 (2010).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

С.З.Вацадзе

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,г.Москва
e-mail: szv@org.chem.msu.ru

Изучение синтеза, устойчивости и динамики искусственных многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей является важным элементом для понимания процессов самоорганизации и молекулярного распознавания в природе. Переход от молекул (строительных блоков, тектонов) к супрамолекулярным ансамблям происходит путем самоорганизации за счет нековалентных взаимодействий и процессов молекулярного распознавания. К таким ансамблям относятся дискретные наноразмерные супермолекулы, 1D и 2D координационные полимеры, жидкие кристаллы, гели, самоорганизованные слои и пленки, мембраны и упорядоченные кристаллы (3D), в том числе нанопористые. Программируемая самоорганизация, т.е. спонтанное, но контролируемое образование хорошо оформленных, больших, сложных, функциональных супрамолекулярных архитектур, является мощным современным подходом к синтезу новых наноматериалов [1]. В докладе обсуждаются текущие результаты реализации нового научного направления – супрамолекулярной химии *экзо*-дентатных лигандов [2]:

Проведен критический анализ литературы по супрамолекулярным и координационным полимерам и предложено новое понятие «металлотектона».

Разработаны эффективные методы синтеза и препаративные методики получения полидентатных органических лигандов разных типов, в том числе: систематизированы способы синтеза дипиридилазолов в зависимости от природы пятичленного кольца и типа пиридинового заместителя; синтезированы пиридинсодержащие производные пиразола, триазола, изоксазола; впервые получены дипиридилпроизводные оксазола, имидазола, тиазола и 1,2,4-оксадиазола; впервые синтезирован широкий круг стабильных пиридинзамещенных вердазильных радикалов;

Синтезированы и исследованы различные типы координационных полимеров, в том числе: одномерные зигзагообразные цепочки *экзо*-бидентатных лигандов с дитиолятами Ni(II), солями Ag(I) и $[Cu_2(OAc)_4]$; двумерные сетки *экзо*-бидентатных лигандов с солями Cd(II) и Cu(II); двумерные сетки *экзо*-тридентатных лигандов с солями Cd(II) и Ag(I).

На основе анализа строения кристаллических координационных полимеров найдены факторы, определяющие их структурные особенности: основными структурообразующими взаимодействиями оказались координационные взаимодействия; тонкие детали структур определяются вторичными взаимодействиями, из которых наиболее важными являются взаимодействия металл-металл и π–π-стекинг.

Литература.

1. Ж.-М.Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.

2. С.З.Вацадзе с соавт.: Изв АН, сер.хим., 2010, № 4, 710-718; Organometallics, 2009, 28(4), pp 1027-1031; Успехи химии, 2008, 77 (8), 707-728; Изв. АН, сер. хим., 2007, №9, 1712-1718; Polyhedron, 2007, Vol. 26 (14), 3925-3929; Изв. АН, сер.хим., 2006, №7, 1141—1150; Dalton Trans., 2005 (22), 3632 – 3637; Inorg. Chim. Acta, 358 (2005), 50 – 56; Cryst. Eng. Comm., 2004, vol. 6 (23), 112 – 115; Inorg. Chem. Comm., 2004, 7, 799-802; Eur. J. Inorg. Chem., 2004, 2008-2012.

ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА С ХОЛОДНЫМИ КАТОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.В.Елецкий

Российский научный центр «Курчатовский Институт», г. Москва
e-mail: eletskii@imp.kiae.ru

Рассмотрены физические проблемы, связанные с разработкой приборов вакуумной электроники с катодами на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Привлекательная особенность таких приборов связана с высоким аспектным отношением УНТ, благодаря которому обеспечивается значительный эффект усиления электрического поля вблизи наконечника эмиттера [1]. Это позволяет существенно снизить рабочее напряжение эмиттера, что открывает возможности создания приборов с пониженными весогабаритными характеристиками и расширяет область использования таких приборов. В частности, разработка вакуумных усилителей СВЧ излучения и ламп бегущей волны с холодными полевыми катодами на основе УНТ существенно расширит диапазон использования современных спутниковых телекоммуникационных систем.

Анализируются технические и фундаментальные проблемы, стоящие на пути создания холодных полевых эмиттеров на основе УНТ и эффекты, ограничивающие эмиссионные характеристики таких катодов. Особое внимание уделяется проблеме оптимизации геометрии подобных эмиттеров с точки зрения получения максимальной плотности тока эмиссии. Оптимальное расстояние между индивидуальными нанотрубками в массиве определяется в первую очередь компромиссом между максимально возможным усилением электрического поля и минимальными условиями экранирования электрического поля соседними нанотрубками. Анализ показывает, что это оптимальное расстояние зависит от диапазона токов эмиссии, в котором работает данное устройство. Кроме того, предельный ток эмиссии индивидуальной УНТ ограничен развитием тепловой неустойчивости, связанной с резким характером вольт-амперной характеристики устройства. Учет неустойчивости, роль которой возрастает по мере увеличения аспектного отношения нанотрубки, приводит к снижению оптимального расстояния между нанотрубками в массиве по мере увеличения их высоты.

Анализируется механизм деградации катода, связанный с бомбардировкой его поверхности ионами, образующимися в результате ионизации молекул остаточного газа электронным ударом. Рассмотрены достижения вакуумной электроники, использующей холодные полевые катоды на основе УНТ. Анализируются перспективы развития новых вакуумных электронных устройств, использующих катоды на основе УНТ.

1. А.В.Елецкий Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок. УФН. т. 180. №9. С.897 – 930.

ПРИМЕНЕНИЕ MOCVD-ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В. А. Егоров, А. М. Объедков, Г. А. Домрачев, Б. С. Каверин, Н. М. Семенов, А. И. Кириллов, Т. И. Лопатина, С. А. Гусев.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, г.Нижний Новгород
e-mail: vasiliy_e@mail.ru

Известно, что многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают высокими показателями пластичности и модуля упругости, а наличие у них превосходных механических свойств и химической стабильности дают основание полагать, что МУНТ могут быть использованы в качестве нового армирующего материала при производстве композитов с полимерными и металлическими матрицами. В этой связи модифицирование поверхности МУНТ металлсодержащими наночастицами или покрытиями должно приводить к появлению новых физических и химических свойств модифицированных таким образом МУНТ.

Нами разработана MOCVD-технология получения и выделения свободных, выровненных по толщине макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. Диаметр макроцилиндров 17 мм, длина до 45 мм, масса до 2.8 г., толщина стенок до 3.3 мм. Разработана MOCVD-технология осаждения покрытий пиролитического хрома и пиролитического вольфрама на поверхность выровненных по толщине макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ. В качестве исходных МОС использовали ХОЖ "Бархос" и гексакарбонил вольфрама. Разработана установка и MOCVD-технология осаждения из паров гексакарбонила вольфрама и гексакарбонила молибдена покрытий карбида вольфрама и карбида молибдена на поверхность измельченных МУНТ (загрузка МУНТ до 2 г). Отжиг МУНТ с металлсодержащим покрытием на воздухе в мягких условиях (450-500^{0}C) приводит к образованию композитов МУНТ/оксид металла. При отжиге на воздухе при температуре 600^{0}C МУНТ выгорают и образуются наноструктурированные оксиды соответствующих металлов. С помощью этой MOCVD-технологии можно получать покрытия различной сплошности: от островкового до массивного (сплошной металлосодержащей матрицы).

Получены композиты следующего состава: МУНТ/пиролитическйи хром, МУНТ/Cr_3C_2, МУНТ/Cr_2O_3, МУНТ/пиролитический вольфрам, МУНТ/β-WC_{1-x}, МУНТ/WO_3, МУНТ/$MoC_{0.7}$, МУНТ/MoO_3/MoC_{1-x}, МУНТ/MoO_3, МУНТ/FeO, МУНТ/Fe_3O_4. Также были получены наноструктурированные оксиды соответствующих металлов (MoO_3, WO_3, Cr_2O_3, FeO, Fe_3O_4).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН N.21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» и ГК № П-337.

ПРОБЛЕМА «ГРАФЕН-ГРАФАН» В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ (1D) МАТЕРИАЛАХ

Ю.С. Нечаев

Центральный научно-исследовательский институт Черной металлургии им. И.П.Бардина, г.Москва
e-mail: yuri1939@inbox.ru

На основе термодинамического анализа результатов [1-3], с использованием результатов [4], рассмотрены некоторые новые аспекты проблемы «графен-графан» применительно к углеродным наноструктурированным (1D) материалам (графитовые нановолокна и др.), в частности, в плане патентных разработок.

В этой связи предлагается принципиально новый способ [5] получения и расщепления полислойного графана («полиграфана»), состоящего из слабо связанных между собой графановых слоев, включающий, как и большинство известных способов получения графана («монографана») из графена («моногрфена») [1-3], использование исходного углеродного материала из слабо связанных между собой графеновых слоев («полиграфена»).

Новый способ [5] отличается от известных способов получения графана из графена [1-3], во-первых, отсутствием в новом способе весьма трудоемкой и нетехнологичной стадии (операции) получения монослойного графена, во-вторых, получением графана в полислойном, а не в монослойном виде при помощи наводороживания не монослойного графена, а фрагментов исходного полислойного графена (полиграфена), содержащихся в углеродных структурах (в графитовых нановолокнах (ГНВ) и др.), в третьих, расщеплением (разделением) фрагментов полиграфана «мегабарным» высококомпактным водородом (т.е. водородом, отвечающим давлению до нескольких мегабар), образующимся в материале за счет энергии ассоциации атомарного водорода, в четвертых, более высокой технологической и экономической эффективностью.

Показано, что посредством проведения комплекса определенных операций [5] можно получить, например из ГНВ-образцов, нановолокна из полислойных фрагментов графана – полиграфана, расщепленные (разделенные) на отдельные нанообласти щелевидными нанополостями.

Такие образцы, очевидно, можно использовать для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований графана.

Библиография:

[1] A.K. Geim, K.S. Novoselov et al. “Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane”. // Science, 2009, vol. 323, no.5914, p. 610-613.

[2] A.K. Geim. “Graphene: Status and prospects”. // Science, 2009, vol. 324, no. 5934, p. 1530-1534.

[3] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. “Graphane: A two-dimensional hydrocarbon”. // Physical Review B, 2007, vol. 75, p. 153401-1 – 153401-4.

[4] Yu.S. Nechaev. “Carbon nanomaterials, Relevance to solving the hydrogen storage problem”. // Journal of Nano Research, 2010, vol. 12, p. 1-44.

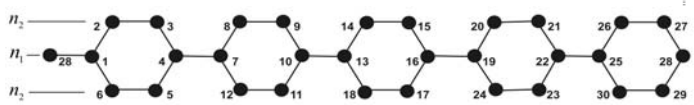
[5] Ю.С. Нечаев. «Способ получения и расщепления полислойного графана», Регистрационный № 2010153171.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

Т.Э.Арутюнова, Г.И.Миронов, А.И.Мурзашев

Марийский государственный университет , г. Йошкар-Ола
e-mail: dily-1988@rambler.ru

Известно, что углерод в УНТ находится в *sp2* - гибридизированном состоянии, три гибридные орбитали формируют остов структуры, образуя полностью заполненные глубоколежащие зоны. Негибридная *p* - орбиталь, перпендикулярная к плоскости остова, представляет собой делокализованное состояние с одним электроном, за счет которой образуются так называемые блуждающие π - связи. Электроны этих связей характеризуются тем, что они имеют возможность перескакивать с узла на узел и, если на одном узле находятся два электрона, то между ними возникает сильное кулоновское взаимодействие, то есть система допускает описание в рамках модели Хаббарда [1].



	Ne=28	Ne=29	Ne=30	Ne=31	Ne=32
n_1	0,886	0,926	1,0	1,074	1,114
n_2	0,958	0,986	1,0	1,012	1,042
$\langle n \rangle$	0,933	0,967	1,0	1,033	1,067
ε	-2,90 eV	-3,71 eV	-5,0 eV	-6,83 eV	-7,10 eV

Рис. 1 Кластер УНТ хиральности (5,5) и распределение электронной плотности по слоям.

В настоящей работе, мы, следуя [2,3], изучаем кластер УНТ хиральности (5,5). На рис. 1. приведена его развертка. В рамках модели Хаббарда получены уравнения движения для операторов $a^{+}_{i,\sigma}$ рождения электрона в узле i со спином σ, что позволило получить антикоммутаторные функции Грина. Полюса этих функций определяют энергетический спектр системы, представленный на рис.2.

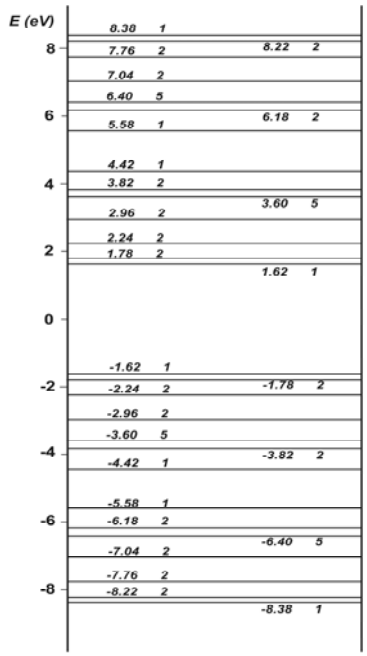


Рис. 2 Энергетический спектр кластера УНТ хиральности (5,5)

Из рисунка 1. видно, что изучаемой системе можно выделить группы узлов, отличающихся по симметрии это {2,3,8,9,14,1520,21,26,27,5,6,11,12,17,18,23,24,29, 30} и {1,4,7,10,13,16,19,22,25,28} что электронная плотность на них должна быть разной, для первой группы - n_2 и для второй - n_1. Оказалось, что в случае, когда система электронейтральна, на всех узлах среднее число электронов равно 1. Добавление в систему или удалении из нее электронов приводит, к тому что электронная плотность в этих группах атомов становится разной. Впервые на это было указано в [4] для кластера УНТ состоящего из 60 атомов, но расчет был приближенным.

1. Hubbard J., Proc. Roy. Soc. A 276, 238 (1963)
2. Миронов Г. И., ФТТ 49, 527 (2007)
3. Мурзашев А. И., ЖЭТФ 135, 122 (2009)
4. Мурзашев А.И. Известия вузов. Физика, №10,47 (2010)

ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА И ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА

А.А.Коваленко, А.Н.Баранов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
e-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

Оксид цинка является полупроводником с широкой запрещенной зоной (3.3 эВ) и рекордно высокой энергией связи экситона (60 мэВ), что делает его перспективным материалом для высокоэффективных светоизлучающих устройств в УФ и видимом диапазоне. В последнее время становятся популярными гибридные структуры на основе оксида цинка и проводящих полимеров с дырочным типом проводимости, для которых показана возможность создания светоизлучающих устройств.

В данной работе были синтезированы вертикально ориентированные наностержни оксида цинка и созданы гибридные структуры с проводящим полимером p-типа. Для синтеза использовали подложки из кремния и кварцевого стекла со слоем прозрачного проводящего оксида (ITO). Рост наностержней осуществляли в герметичном сосуде в растворе этилендиамина и ацетата цинка при температурах менее 200°C.

По результатам электронной микроскопии поверхность подложки после синтеза покрывалась равномерным слоем вертикально ориентированных наностержней, длина которых определялась временем синтеза и составляла от 1 до 8 мкм. Диаметр наностержней можно контролируемо менять от 30 до 300 нм в зависимости от концентрации и pH раствора. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что наностержни относятся к фазе ZnO со структурой типа вюрцита и имеют общее направление текстуры перпендикулярно подложке. Спектры фотолюминесценции, полученные с массива наностержней, свидетельствует о наличии глубоких центров излучательной рекомбинации, проявляющихся в виде широкого пика люминесценции в видимом диапазоне спектра. При низкотемпературном отжиге при 200°C соотношение интенсивностей экситонной люминесценции (380 нм) и дефектной люминесценции увеличивается на несколько порядков.

На полученные массивы наностержней был нанесен слой полиэтилендиокситиофена. Вольтамперные характеристики полученных структур демонстрируют диодное поведение, а при превышении 10 В наблюдали белое свечение.

УЛЬТРАТОНКИЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВОЛОКОНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ИЗ РАСПЛАВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ, МЕХАНИЗМ ФОРМОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

С.И. Белоусов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва
e-mail: sergeybelousov@mtu-net.ru

Современные наукоемкие технологии основаны на разработке научных принципов создания и получения новых материалов. Одним из видов таких материалов являются функциональные полимерные нановолокнистые нетканые материалы. Авторами предложен способ получения нановолокнистых нетканых материалов и пористых нанопленок электроформованием из расплава смесей полимеров. Технология заключается: - в предварительном смешение в расплаве двух полимеров, - электроформование нетканого полотна, - приемка на коллектор, - селективная отмывка одного из компонентов смеси. В результате остается второй полимер в виде или пучка нановолокон или непрерывных взаимопереплетенных нановолокон – пористых пленок, коаксиальных трубчатых волокон. Размер микрофибрилл - волоконец составляет несколько нанометров и зависит от реологических свойств компонентов, условий течения, температуры и т.д. Конкретный вид конечной структуры определяется в значительной степени соотношением компонентов в исходной смеси. Использование технологии получения изделий из расплава смесей полимеров с использованием электростатического способа формования позволяет создавать и выпускать большой ассортимент материалов с новыми функциональными свойствами.

Работа поддержана РФФИ. Проект № 09-03-00235-а

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Л.А.Земскова, И.А.Ткаченко, В.Г.Курявый, А.В.Войт, Ю.М.Николенко, Т.А.Кайдалова, В.И.Сергиенко

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Создание пленок неорганических материалов на поверхности различных носителей имеет важное практическое значение для получения сорбентов и катализаторов, фотохромных устройств и может быть выполнено различными хорошо известными методами. Одним из них является электрохимический метод формирования покрытий или пленок на поверхности проводящей подложки.

Электрохимический метод относится к методам «мягкой» химии, преимуществом которого является возможность контролировать толщину пленки, формировать однородные пленки на подложках сложной формы, использовать пористые субстраты [1].

С применением методик электроосаждения формируют гибридные материалы из неорганических нанокластеров и полимеров. Предполагается, что такие композиты не просто соединяют свойства органической и неорганической компонент, но и проявляют новые, которые не могут быть получены в однофазных материалах [2]. Таким способом формируют композитные пленки, содержащие гидроксид (оксид) или частицы металла в полиэлектролитных матрицах [3, 4].

Методом катодного электроосаждения были получены композиционные материалы, содержащие гидроксид/оксид никеля (или меди) и катионный полиэлектролит хитозан. Формирование материалов осуществляли в одну стадию путем соосаждения хитозана и металлсодержащих частиц с использованием в качестве электрода углеродного волокна (УВ). В другом варианте осаждение гидроксида никеля (или меди) проводили на поверхность электрода из предварительно модифицированного хитозаном УВ. В случае электроосаждения с использованием хитозана, обладающего pH зависимой растворимостью, формирование гибридных материалов происходит на катоде в процессе осаждения гидроксида и хитозана при локальном подщелачивании в приэлектродном слое. Такой прием дает возможность формировать неорганические частицы *in situ* в полимерной матрице, что ограничивает рост частиц и предотвращает их агломерацию.

Полученные гибридные материалы были охарактеризованы методами РФА и РФЭС, сканирующей электронной микроскопии. Проведено исследование магнитных свойств никельсодержащих материалов.

1. Therese G.H.A., Kamath P.V. // Chem. Mater. 2000. V. 12. N 5. P. 1195-1204.
2. Boccaccini A.R., Zhitomirsky I. // Current opinion in solid state and materials science. 2002. V. 6. P. 251-260.
3. Zhitomirsky I. // J. Appl. Electrochemistry. 2004. V. 34. P. 235-240.
4. Zhitomirsky I., Hashambhoy A. // J. Mater. Processing Technology. 2007. V. 191. P. 68-72.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОДЛОЖКАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ НИТЕВИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, Г.А. Сладких, Е.В. Зотова

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
e-mail: elenaz.86@mail.ru

Углеродные нанотрубки, как известно, являются весьма перспективным материалом для применения в различных областях науки, техники и наноэлектроники. На сегодняшний день существует множество различных способов синтеза УНТ, каждый из которых имеет свои приемущества для различных задач. По сравнению с другими методами синтеза УНТ, синтез методом химического осаждения из пара имеет явное преимущество, т.к. позволяет управлять местоположением, геометрией и поверхностной плотностью расположения УНТ на ростовой подложке.

Целью настоящей работы являлось получение массивов УНТ, с управляемой геометрией и местоположением индивидуальной нанотрубки.

Для достижения поставленной задачи использовались подложки монокристаллического кремния ориентацией (111), структурированные регулярной системой «отрицательных» нитевидных нанокристаллов (ОНК). Причем процесс формирования ОНК осуществлялся методом кристалл – жидкость – пар (КЖП) в стандартной хлоридно – водородной системе.

Естественным результатом метода КЖП, является наличие наночастицы сплава Si-Ni эвтектического состава в вершине ОНК. Как известно синтез УНТ при использовании метода химического осаждения из пара происходит с использованием наночастиц катализатора, как правило, переходных металлов (Fe, Co, Ni и их сплавы). Поэтому на подложках монокристаллического Si с регулярной системой ОНК возможно синтезировать ориентированные массивы УНТ заданной геометрии и высокой чистоты, благодаря структурному совершенству ОНК и наличию наночастицы Si-Ni эвтектического состава в их вершине.

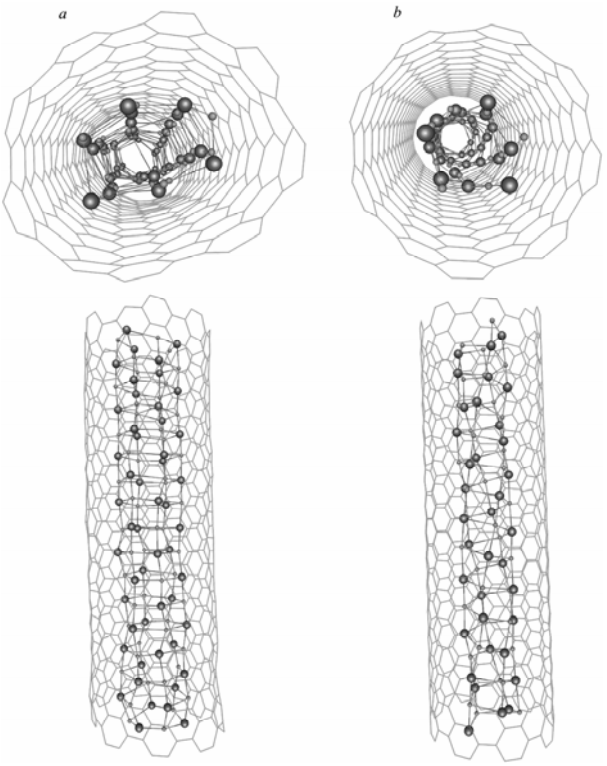
Синтезированные на подложках монокристаллического кремния, структурированных ОНК УНТ, являются прямыми, не имеют изгибов, обладают высокой однородностью числовых значений диаметров и длин. Как известно УНТ обладают одним из самых высоких значений теплопроводности, и синтезированные с применением данной технологии массивы УНТ в сочетании с кремниевой подложкой могут служить эффективным устройством теплоотвода для компонентов микроэлектронной базы.

ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ БРОМИДА И ИОДИДА СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.Ю.Готлиб[1], А.К.Иванов-Шиц[2], И.В.Мурин[1], А.В.Петров[1], Р.М.Закалюкин[2], Г.А.Романцов[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург*
[2]*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва*
e-mail: alexey.k.ivanov@gmail.com

Методом молекулярной динамики изучены гетероструктуры, образующиеся при заполнении иодидом и бромидом серебра углеродных одностенных нанотрубок (ОСНТ) различного диаметра (от 11.5 Å до 17.6 Å). Результаты компьютерного моделирования показывают, что в ОСНТ возможно образование гетеронаноструктур типа AgI@ОСНТ, AgBr@ОСНТ и Ag(I,Br)@ОСНТ, причем характер и тип одномерных (1D) нанокристаллов ионных неорганических соединений внутри углеродных нанотрубок определяется размером и хиральностью ОСНТ. 1D-нанокристаллы AgX(X=I,Br) формируются как в виде свернутых двумерных кристаллических сеток (на основе и гексагональной сетки с тригональной координацией ионов, и квадратной сетки с тетрагональной координацией частиц), так и фрагментов объемных структур, свойственных кристаллам AgI и AgBr.



На рисунке показаны типичные структуры AgBr@ОСНТ, полученные при заполнении модельных трубок длиной 40 Å. Виды изнутри в направлении оси трубки и сбоку. *a* – «незамороженная», *b* – «замороженная» углеродная трубка (9,8). Сферы большего размера обозначают ионы брома, меньшего – ионы серебра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-01039 «Прогнозирование свойств новых функциональных материалов для устройств ионики твердого тела: компьютерный эксперимент»).

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК "ТАУНИТ" ПО ДАННЫМ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

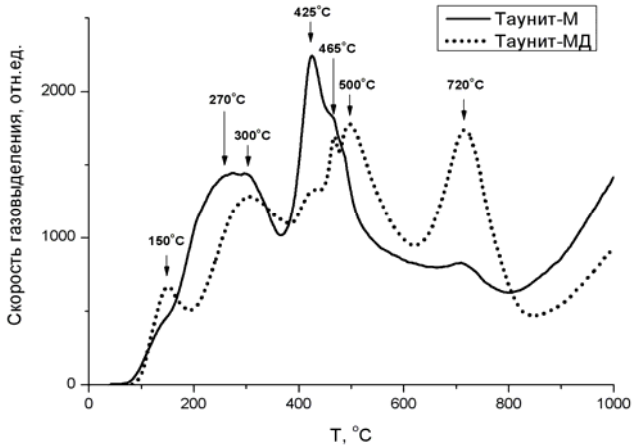
А.П. Кощеев[1], А.А. Перов[1], А.В. Терешенков[1], С.А. Хатипов[1],
А.В. Мележик[2], Т.П. Дьячкова[2], А.Г. Ткачев[2]

[1]Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, г. Москва
[2]Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов
e-mail: koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Функциональные группы на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) могут оказывать существенное влияние на их поведение в технологических процессах. Для «паспортизации» химических свойств поверхности УНТ использован метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС).

Исследованы УНТ Таунит-М (d ~ 8-15 нм, S ~ 300 м2/г) и Таунит-МД (d ~ 30-80 нм, S ~ 200 м2/г), полученные в промышленном реакторе ООО НаноТехЦентр методом каталитического пиролиза углеводородов на металлоксидных катализаторах при различных условиях синтеза. Функциональный группы на поверхности УНТ характеризовали с помощью ТДМС при нагреве образцов со скоростью 10оС/мин до 1000оС в вакууме и регистрации масс-спектрометрического состава летучих продуктов при различных температурах.

Термограммы полного давления летучих продуктов (см. рисунок) свидетельствуют о присутствии поверхностных групп с различным составом и структурой и разлагающихся при различных температурах.



Масс-спектрометрический анализ показал, что в интервале 100-500оС основными продуктами терморазложения являются H2O, CO2 и CxHy.(m/z=51, 43, 71 и др.). CO выделяется в несколько стадий в интервале 400-1000оС. Основное различие между исследованными образцами заключается в температурных профилях выделения CO, что свидетельствует о различии концентрации и структуры кислородсодержащих групп (карбонильные, эфирные) в этих образцах.

Обсуждаются предварительные результаты сравнительных исследований свойств полимерных композитов с использованием УНТ Таунит-М и Таунит-МД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА

В.А. Лебедев, М.В. Ефремова, Б.Р. Чурагулов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
e-mail: vasya_lebedev@mail.ru

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров, связанных с режимом гидротермальной обработки, на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом. В качестве параметров были выбраны скорость нагрева и охлаждения, перемешивание, а также температура изотермической выдержки.

Неориентированные структуры оксида цинка были получены гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой смеси водных растворов нитрата цинка и уротропина (0,1 M Zn^{2+}). Для сравнения исследуемых свойств оксида цинка были проведены синтезы в нескольких интервалах температур (110ºC-200ºC) при различной скорости нагрева реакционной смеси (2ºC/мин-10ºC/мин), с использованием перемешивания и без него.

В результате проведенных экспериментов установлено, что гидротермальная обработка данных растворов при использовании скоростей нагрева от 2ºC/мин до 5ºC/мин приводит к образованию порошка оксида цинка с диаметром частиц от 1 мкм до 200 нм соответственно. В случае же повышения скорости нагрева до 10ºC/мин, как и в случае использования микроволнового нагрева (~25ºC/мин), образуются более тонкие наностержни оксида цинка (~50нм в диаметре), что можно объяснить увеличением пересыщения раствора на момент начала кристаллизации. Кроме того, было установлено, что при повышении скорости нагрева уменьшалось аспектное соотношение получаемых частиц. При увеличении температуры изотермической выдержки с постоянной скоростью нагрева длина и диаметр частиц увеличивались от 0,7 до 3 мкм и от 3 до 20 мкм соответственно; увеличивалось и аспектное соотношение (отношение продольного размера к поперечному) частиц, что можно объяснить явлением вторичной перекристаллизации оксида цинка.

Обнаружено, что использование перемешивания приводит к получению монодисперсного продукта, тогда как без перемешивания разные части образца нагреваются неодинаково, что приводит к большему разбросу частиц по размерам, значения дисперсии аспектного соотношения образцов, полученных с перемешиванием и без него, отличались в 2-3 раза.

Исследование фотолюминесцентной спектроскопии полученных образцов показало наличие узкого пика фотолюминесценции при 380 нм, что можно связать с экситонной люминесценцией, а также наличие широкого пика в видимой части спектра. После высокотемпературных отжигов интенсивность первого пика значительно увеличивалась, а второго - уменьшалась.

НАНОЛЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОД АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

С.И. Позин, О.М. Перелыгина, В.В. Прохоров, Д.А Лыпенко,

Е.И. Мальцев, А.В. Ванников

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г.Москва

e-mail: SergIP74@gmail.com

Известно, что супрамолекулярные структуры играют важную роль в оптоэлектронных молекулярных устройствах. Молекулярные органические кристаллы J-агрегаты относятся к особому типу супрамолекулярных систем. Они имеют чрезвычайно узкие спектральные полосы оптического поглощения и фотолюминесценции в сочетании с повышенной когерентностью при фотовозбуждении. Надмолекулярное строение агрегатов во многом определяет их оптоэлектронные свойства. Особый интерес представляет исследование морфологии этих структур в сверхтонких (до 10 нм) электролюминесцентных полимерных слоях. В работе представлены результаты изучения методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) строения J-агрегатов триэтиламмониевых солей 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5,5'-дихлортиамонометинцианина (МЦК-1) и 3,3'-ди(γ-сульфопропил)-5-хлор-4',5'-бензотиамонометинцианина (МЦК-2) как на атомно-гладкой поверхности слюды, так и в слоях проводящих полимеров, например полианилина, который используется в органических светодиодах. Показано, что агрегаты имеют протяженную лентообразную форму. На основе анализа статистики результатов АСМ измерений установлено их строение.

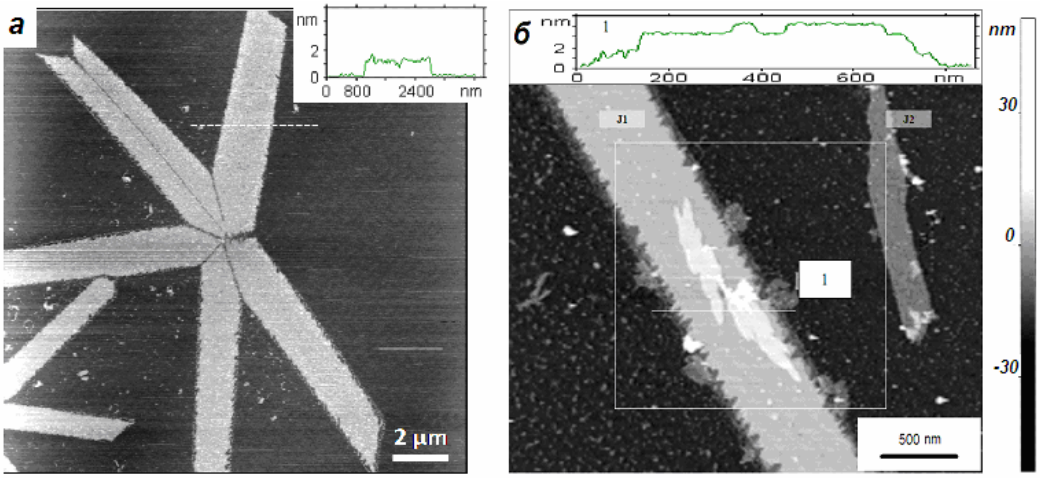


Рис.1. АСМ изображения лентообразных J-агрегатов на слюде (а) МЦК-1, (б) МЦК-2.

Авторы выражают глубокую признательность Б.И. Шапиро за предоставление красителей. Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 3718).

СТРУКТУРА НАНОПРОВОЛОК NiCoFe/Cu И NiFe/Cu

Е.В.Пустовалов[1], С.С.Грабчиков[2], Н.И.Мухуров[3], В.С.Плотников[1], Б.Н.Грудин[1], И.С.Смирнов[1], Д.В.Гарке[1]

[1]Дальневосточный федеральный университет, г.Владивосток
[2]Объединенный институт ФТТиП НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
[3]Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
e-mail: pust@lemoi.phys.dvgu.ru

Проведены исследования структуры алюмооксидной матрицы АОА и многослойных нанопроволок систем NiCoFe/Cu и NiFe/Cu методом высокоразрешающей растровой электронной и конфокальной микроскопии. В качестве матрицы использовали массивы АОА толщиной 40 микрометров с отверстиями диаметром 8 микрометров с расстоянием между ними 10 микрометров. Для обеспечения необходимой электропроводности матрицы с одной стороны термически осаждали молибден, а затем производилось осаждение 5 микрометров никеля. Такая базовая подготовка обеспечивала оптимальное качество матрицы для последующего роста нанопроволок [1].

Исследование структуры и состава производилось на электронных микроскопах ZEISS Ultra 55+, ZEISS CrossBeam 1540, конфокальном микроскопе LSM 510 Meta с фемтосекундным лазером. Моделирование структуры выполнялось на графических процессорах Tesla 1060 и GeForce 275.

Определено, что скорость осаждения слоев составляла в системе Co/Cu для кобальта 4-5 нм/с, для меди 1-2 нм/с, для системы NiFe/Cu для сплава никель-железо 2-3 нм/с, для меди 0.1-0.2 нм/с. Построены трехмерные модели структуры поверхности по данным конфокальной лазерной микроскопии. Не зарегистрированы спектральные аномалии в диапазоне оптического излучения 300-1200 нм мощностью 200мВт – 3 Вт. В качестве контроля достоверности моделей проводились исследования поверхности методом атомно-силовой микроскопии. Получена высокая степень согласованности моделей с результатами АСМ исследований.

Обнаружено, что структура поверхности проволок точно повторяет столбчатый рельеф матрицы, но в зависимости от параметров осаждения изменяется характер дефектов. При малой толщине слоев меди, менее 10 нм, больший вклад в характер ростовых процессов вносит основной элемент. Так для систем Co/Cu свободная поверхность торца проволоки представляет собой поликристалл с множеством граней, тогда как для систем NiFe/Cu поверхность имеет глобулярный рельеф. Структура боковой поверхности имеет высокую шероховатость, а слои меди имеют большую пористость, чем основные слои. Поперечные изломы и сечения показывают неравномерный рост проволоки, зачастую боковая поверхность проволоки растет быстрее сердцевины. Это свидетельствует о неравновесном состоянии системы, скорость диффузионных процессов мала для обеспечения равномерного роста. Необходимо изменение параметров для получения более совершенной структуры проволок. Например, увеличенная временная выдержка между фазами осаждения.

1. Федосюк В. М., Шарко С. А., Шварцатер В., Точицкий Т. А. Мультислойные CoAg/Ag и CoNiAg/Ag пленки и нанопроволоки. // Металлофизика и новейшие технологии, 2000, т.22, № 11, с.17-22.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ И НАТРИЕМ

С.А. Созыкин, В.П. Бескачко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск
e-mail: sergey.sozykin@gmail.com

При использовании углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве элементов микроэлектроники желательно иметь возможность варьировать их электрическими свойствами в некоторых пределах. Этого можно добиться путем заполнения внутреннего канала УНТ различными атомными и молекулярными структурами. В связи с этим представляется целесообразным теоретическое рассмотрение вопроса неэмпирическими методами. В работе исследуется зависимость плотности электронных состояний системы от концентрации атомов лития или натрия во внутреннем канале углеродных нанотрубок (7,7) и (11,0). Выбор этих элементов обусловлен тем, что атомы щелочных металлов легко отдают свой внешний электрон нанотрубке и, следовательно, электрические свойства таких систем существенно отличаются от свойств незаполненных нанотрубок. Внутренний диаметр указанных нанотрубок достаточно велик для реализации различных положений внедряемых атомов относительно оси нанотрубки и друг друга.

В качестве инструмента моделирования был выбран квантово-химический пакет Siesta, основанный на теории функционала электронной плотности. Использовался обменно–корреляционный функционал PBE. В качестве объекта моделирования выбирался элемент нанотрубки длиной около 1 нм. На систему накладывались периодические граничные условия. Внутрь рассматриваемого элемента последовательно вводились внедряемые атомы, после чего проводилась оптимизация геометрии системы (поиск минимума полной энергии по методу сопряженных градиентов). Для каждого набора внедренных атомов проводился поиск равновесной конфигурации, отвечающей минимальной энергии системы, вычислялись плотность электронных состояний (DOS) и заселенность электронами (по Малликену) нанотрубки и системы, образованной внедренными атомами металла.

Изначально нанотрубка (7,7) обладает металлическим типом проводимости, а УНТ (11,0) – полупроводниковым. Характерной особенностью электронной структуры УНТ является наличие симметричных относительно энергии Ферми сингулярностей Ван-Хова, в окрестности которых DOS существенно больше, чем на уровне Ферми. Внедрение атомов щелочных металлов приводит к переносу заряда на стенку нанотрубки и смещению уровня Ферми в область с большей плотностью электронных состояний. При этом энергетическая щель в DOS нанотрубки (11,0) исчезает. Интересно, что для случая, когда внедряется более 7 атомов в рассматриваемый элемент нанотрубки, DOS на уровне Ферми практически не зависит от того, какой хиральностью обладает УНТ и какой атом в нее внедряется. Не менее важно заметить и то, что хотя в случае внедрения одного атома происходит перенос на стенку нанотрубки 0,67 и 0,82 величины заряда электрона (|e|) для случая внедрения лития и натрия соответственно, при внедрении каждого следующего атома величина перенесенного заряда (в расчете на атом) уменьшается. Таким образом, полный избыточный заряд стенки нанотрубки во всех рассмотренных случаях не превышал 3,5 |e|.

САМОСБОРКА НАНОПРОВОДА НА МАТРИЦЕ ДНК В ВОДНОЙ КОЛЛОИДНОЙ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: МК МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Комаров[1,2], Л.В. Жеренкова[1], Н.Ю. Сдобняков[2], Д.Н.Соколов[2], П.С. Кутилин[2]

[1]*Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, г.Москва*

[2]*Тверской государственный университет, г. Тверь*

e-mail: pv_komarov@mail.ru

В рамках метода Монте-Карло (МК) изучаются условия формирования нанопровода при использовании метода, основанного на электростатическом взаимодействии отрицательно заряженных фосфатных групп ДНК и наночастиц (НЧ) металла, несущих положительный заряд. Рассматриваемый нами метод металлизации предполагает предварительную функцианализацию поверхности НЧ.

Для моделирования ДНК используется крупнозернистая модель, воспроизводящая особенности строения макромолекулы. Наночастицы золота моделируются жесткими сферами с заданным распределением диаметра. На поверхности НЧ вводятся силовые центры с электростатическим зарядом z. Для описания взаимодействия наночастиц друг с другом используется асимптотическое приближение для металлического потенциала Гупта [1] на мезоскопическом масштабе.

В нашей модели низкомолекулярные противоионы, возникающие в результате диссоциации ДНК и функциональных групп, привитых к поверхности НЧ, учитываются явно. Таким образом, электростатическое взаимодействие обеспечивает самосборку наночастиц на поверхности ДНК, а металлический потенциал Гупта обеспечивает их фиксацию.

Выполнено сравнение характеристик металлического покрытия в зависимости от заряда z на поверхности наночастиц для двух случаев:

(а) все НЧ имеют одинаковый диаметр (монодисперсный коллоидный раствор); (б) диаметр НЧ имеет гауссово распределение (полидисперсный раствор).

Для оценки проводимости формирующихся агрегатов рассмотрена перколяция наночастиц вдоль поверхности ДНК. Оценка минимального значения для среднего числа контактов между НЧ, при котором образуется непрерывное металлическое покрытие (порог перколяции), дает значение равное 3.2. Это превышает теоретическое значение 2.79 для сферических частиц со случайным распределением в объеме [2]. Увеличение порога перколяции объясняется конденсацией положительных противоионов на поверхности ДНК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00671-а и № 11-03-00080-а) и в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

1. Gupta R. P. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2913.

2. Baker D.R., Paul G., Sreenivasan S. and Stanley H.E. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 046136.

ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ЗОЛОТОЙ НАНОТРУБКИ ХИРАЛЬНОСТИ (5, 0) В МОДЕЛИ ХАББАРДА

Е.Р. Филиппова, Г.И. Миронов

Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола
e-mail: 31aisha1986@rambler.ru

Изучение атомных структур из атомов золота в виде нанотрубок представляет большой интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и практического применения их свойств в наноэлектронике [1], катализе [2]. Однако возможное применение нанотрубок из атомов Au требует теоретического объяснения свойств рассматриваемых нанокластеров. Эти свойства определяются энергиями ионизации и сродства к электрону, энергетическим спектром, являющимися фундаментальными характеристиками любой системы.

Целью настоящей работы является вычисление и исследование аналитических выражений для функций Грина для нанотрубки с хиральностью (5, 0) с N (20, 30, 40) количеством атомов золота, определение энергии основного состояния, энергии ионизации и сродства к электрону в рамках модели Хаббарда.

Записываем уравнения движения для операторов рождения частиц в представлении Гейзенберга для всех узлов нанотрубки. Решив получившиеся операторные уравнения в приближении статических флуктуаций [3], мы вычислили антикоммутаторные функции Грина, которые содержат практически всю информацию об эволюции наносистемы. Полученные фурье-образы функций Грина при применении флуктуационно-диссипационной теоремы позволили записать аналитические выражения для термодинамических средних и энергии основного состояния. Отметим, что при исследовании наносистем определенный интерес представляет вычисление энергии ионизации E_I и энергии сродства к электрону E_A. Энергия ионизации – энергия, которая затрачивается при вырывании одного электрона из нейтральной нанотрубки, в результате чего образуется положительно заряженный ион золотой нанотрубки. Энергия сродства к электрону – энергия, выделяющаяся при присоединении к наносистеме добавочного электрона, вследствие чего система превращается в отрицательный ион. Если выражения термодинамических средних $\langle n_{i\sigma} \rangle$ рассматривать как уравнение на химический потенциал $\mu = -\varepsilon$, решив эти уравнения, получим, что значениям электронов *N-1*, *N* и *N+1* будут соответствовать определенные значения ε. Эти значения ε для различных значений количества электронов в выражение для E_0, получим энергии основного состояния для Au_N^+, Au_N и Au_N^-. Наносистема с лишним электроном энергетически более выгодна, по сравнению с электронейтральным кластером нанотрубки, причем понижение энергии основного состояния при присоединении лишнего электрона объясняется резким увеличением интенсивности перескоков электронов в случае как слабой, так и сильной связей.

Литература

1. Hutchings G.J. New Directions in Gold Catalysis. Gold Bulletin. V.37, № 1-2, P. 3-11, 2004.

2. Whetten R.L. et al. Crystal Structures of Molecular Gold Nanocrystal Arrays. Acc. Chem. Res. V.32, № 5, P. 397-406, 1999.

3. Миронов Г.И. Вычисление функций Грина для наноструктур в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. ФММ. Т. 102., №. 6, с. 611-620, 2006.

ОСОБЕННОСТИ БЕСКАТАЛИТИЧЕСКОГО РОСТА НАНОКОЛОНАРНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА УГЛЕРОДА CN_X

Р.В. Шалаев, А.М. Прудников, А.Н. Ульянов, Д.В. Распорня

Донецкий физико-технический институт им А.А.Галкина НАН Украины, г.Донецк
e-mail: sharos@mail.ru

На сегодняшний день активно изучаются наноразмерные углеродные и углерод-азотные материалы с колонарной нанотрубочной или нановолокнистой структурой, которые обладают уникальными свойствами и областями применения: в качестве водородных хранилищ, электродов для топливных ячеек, эмиттеров электронов, ультрафильтрационных мембран и пр. Получение таких материалов проводят обычно каталитическими методами роста, что как правило требует достаточно сложных и дорогостоящих методик подготовки, разделения и очистки получаемого материала. Следовательно все еще актуальной задачей является обеспечение возможности получения подобных структур наиболее простыми и дешевыми методами.

В данной работе продемонстрирована возможность получения пленочных наноструктур нитрида углерода бескаталитическим методом. Наноструктурные CN_x пленки выращиваются методом магнетронного распыления графитной мишени как в атмосфере чистого азота, так и с добавлением небольших концентраций кислорода и аммиака при температурах подложки не превышающих 300 ^{0}C. В отдельных случаях проводилось облучение ростовой поверхности пленок маломощным УФ-излучением в течение всего времени их роста. Структурные исследования полученных образцов реализовались при помощи сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6330F). Спектроскопические исследования пленок производились на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 (в УФ- и видимом диапазоне спектра) и спектрометре KRATOS AXIS–165 (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия XPS).

Для образцов, выращенных в условиях интенсивных процессов травления на подложке (при использовании O_2, NH_3 или УФ-облучения), SEM-микроскопия показывает ярко выраженную колонарную структуру материала, состоящую из плотноупакованных нановолокон со средним диаметром ~60-80 нм. Длина волокон соответствует толщине пленки, рост нановолокон происходит перпендикулярно подложке или под некоторым небольшим углом. Между собою волокна объединяются в блоки по несколько десятков штук. Данные структуры были получены без какой-либо специальной подготовки подложек (“засеивания” их каталитическими металлическими частицами).

Полученные XPS спектры C *1s* и N *1s* демонстрируют различные типы связей углерод-азот и практически полное отсутствие химически связанного кислорода в материале. Показано, что подавляющая часть азота входит в графеновые слои в замещающем sp^2-состоянии. Концентрация азота в материале, также определенная методом XPS-анализа составляет приблизительно 18-20%. Ширина запрещенной зоны пленок CN_x, определенная методом спектроскопии видимого и УФ-диапазона, не превышает 1,4-1,5 эВ. В коротковолновой области спектра пленки наблюдаются полосы поглощения связанные со вкладом σ-электронов в электронную структуру полученного материала.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А.Остроушко, В.Ю.Колосов, О.В.Русских, О.Г.Кузнецова

Уральский государственный университет им.А.М.Горького, г.Екатеринбург
e-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Катализаторы на основе сложных оксидов (допированный оксид церия [1]) являются эффективными материалами для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ. Помимо собственно каталитической активности важным фактором, определяющим их эффективность, служит морфология частиц каталитических композиций.

Катализаторы синтезировали методом пиролиза полимерно-солевых композиций, содержащих нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт. В результате получены материалы, обладающие удельной поверхностью 20-40 $м^2/г$, это свидетельствует о том, что они состоят из наночастиц. Изучение морфологии полученных катализаторов (термообработка при 650°C) методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп ТМ-3000) показало, что они состоят из устойчивых ансамблей наноразмерных частиц, связанных в агрегаты размером 8-10 и более мкм. При этом агрегаты также имеют связь между собой. Система пронизана транспортными каналами размером 1-3 мкм округлого сечения, а также субмикронными порами (100 нм и менее) в которых могут эффективно протекать каталитические реакции. Средний размер нанопор в полученных образцах по данным порометрии составляет около 30 нм. В системе $Ce_{0.8}Cu_{0.2}O_2$ (рис. 1, масштаб линейки 20 мкм) морфология частиц при изменении состава сложного оксида по сравнению $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ (рис. 2) существенно изменяется. Наблюдается наличие пористых пластинчатых зерен обладающих субмикронной толщиной. Повышение температуры термообработки $Ce_{0.8}Cu_{0.2}O_2$ выше 1000°C привело к получению крупнокристаллического материала, практически не обладающего пористостью. Частицы его обладают размером от 1-4 до 10 и более мкм, при этом они механически достаточно хрупкие, о чем свидетельствует характер их разрушения при подготовке образцов.

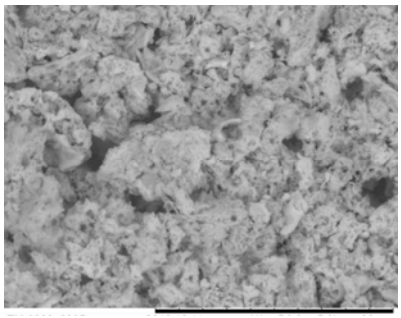


Рис.1.

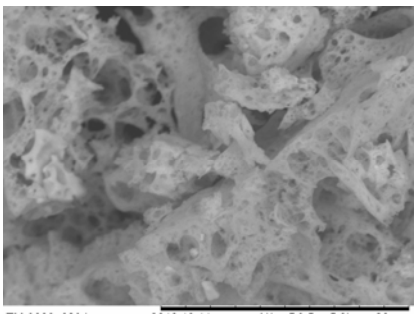


Рис.2.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №1566), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

1. Остроушко А.А, Русских О.В., Петрова С.А. и др. Неорг. мат. 2010. 46(9). 967.

НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТЫ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ

А.А.Остроушко, И.Г.Данилова, С.Ю.Медведева, И.Ф.Гетте, М.О.Тонкушина, А.В.Прокофьева, К.В.Гржегоржевский, Н.А.Мартынова

Уральский государственный университет им.А.М.Горького, г. Екатеринбург
e-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ) образуют уникальные структуры, в т.ч. фуллерены (букиболы) [1, 2] с внутренними полостями и “окнами”, тороиды [3]. Вполне закономерен интерес к ним с точки зрения использования в качестве селективных сорбентов, катализаторов, средств адресной доставки веществ [4].

Изучение свойств указанных ПОМ показало, они способны поглощать из паровой фазы молекулы органических соединений. При этом ПОМ $Mo_{132}(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(H_3CCOO)_{30}(H_2O)_{72}]30H_3CCOONH_4{\cdot}250H_2O$ (букибол) и каркасные продукты его термообработки обладают способностью к более прочному удерживанию по сравнению с ПОМ $Mo_{72}Fe_{30}$, $[Mo_{72}Fe_{30}O_{252}(CH_3COO)_{12}\{Mo_2O_7(H_2O)\}_2\{H_2Mo_2O_8(H_2O)\}(H_2O)_{91}]$ $\approx 150H_2O$ части этих молекул, находящихся во внутренней сфере. $Mo_{72}Fe_{30}$, содержащий ионы железа и включающий ионы металлов в высшей степени окисления, необратимо разрушается под действием органических соединений, т.к. его устойчивость в восстановительной среде меньше. Тороиды $Mo_{138}(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3CO_2)_6]{\cdot}xH_2O$ обратимо поглощают органические соединения из паров, однако, не имея внутренней полости, а лишь отверстие, не могут прочно удерживать их на воздухе. Букиболы и тороиды в растворах органических соединений обладают каталитической активностью в реакциях мягкого окисления “органики”: антрацена до антрахинона и 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона до 2,3,6-триметилфенола с высокой селективностью.

Все три ПОМ образуют в водных растворах комплексные соединения, в частности, с биосовместимыми водорастворимыми неионогенными полимерами: поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, и некоторыми лекарственными веществами. Показана возможность направленного электротранспорта (электрофореза) комплексов. Букиболы Mo_{132} при введении в живой организм (внутримышечные инъекции крысам) обладают токсичностью, повреждая в первую очередь гепатоциты, из-за наличия Mo(V). Букиболы $Mo_{72}Fe_{30}$ существенно менее токсичны. При этом оба соединения фуллеренового типа не дают накопления молибдена во внутренних органах, т.к. способны к диссоциации через определенные промежутки времени. Более простые продукты диссоциации ПОМ метаболируют естественным образом как микроэлементы и их избыток выводится из организма. Таким образом, в зависимости от структуры и состава ПОМ возможно их практическое применение в той и иной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00799)

1. Müller A., Krickemeyer E., Bögge H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V.37. No.24. P.3360-3363.

2. Müller A., Sarkar S., Shah S.Q.N. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1999. V. 38. P. 3238.

3. Müller A., Maiti R., Schmidtmann M. et al. // Chem. Commun. 2001. P. 2126–2127.

4. Остроушко А.А., Данилова И.Г., Медведева С.Ю. и др. // Уральский медицинский журнал. 2010. №9(74). С.114-117.

ГИПСОВЫЙ КАМЕНЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРИРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

М.С. Гаркави, А.Ю. Панфёрова

Магнитогорский государственный технический университет им.Г.И.Носова, г.Магнитогорск
e-mail: morkva.86@mail.ru

Для улучшения строительно-технических свойств гипсового камня существует достаточно широкий спектр приемов. В частности к таким относится применение природных нанотрубок.

Среди природных нанотрубок особого внимания заслуживают широко распространенный хризотил, который представляет собой анизотропную систему плотно упакованных параллельных трубчатых волокон наноразмерного масштаба. Для хризотила характерны два вида пор – цилиндрические капилляры внутри волокон и капилляры между волокнами радиусом 13…20 нм. Особенностью использования хризотила в качестве модификатора гипсовых вяжущих является его кристаллохимическое подобие с образующимся при твердении гипсового вяжущего двуводным гипсом.

Электрофизическое исследование процесса твердения гипсового вяжущего с добавкой хризотила показало, что характер твердения исследуемой системы практически не изменяется. Однако в системе возрастает количество свободных носителей заряда, что обусловлено большим количеством поверхностных активных центров на поверхности хризотила, на которых осуществляется диссоциативная адсорбция молекул воды. При этом происходит и ускорение формирования структуры гипсового камня и увеличение его прочности.

Повышение прочности связано со структурированием межфазных граничных слоев, образующихся на контакте вяжущей дисперсии и наполнителя. При определенном содержании наполнителя осуществляется фазовый переход вяжущей дисперсии из объемного в пленочное состояние, образуются граничные слои с ориентированной однородной и плотной структурой вяжущего. Повышение прочности связано также с увеличением числа зародышей двуводного гипса, которые образуются на активных поверхностных центрах хризотила вследствие их кристаллохимического подобия.

При использовании природных наносистем (тубулярного и пластинчатого строения) происходит не просто структурирование межфазных граничных слоев, а имеет место изменение их структуры на наноуровне. Это приводит к направленной кристаллизации двуводного гипса и образованию упорядоченной структуры вяжущей дисперсии.

Проведенные исследования показали, что ведение в вяжущие системы на основе сульфата кальция в качестве минерального наполнителя природных нанотрубок способствует уплотнению структуры искусственного камня и повышению его прочности.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, ИКС И ЭПР

Б.А.Байтимбетова[1], Ю.А Рябикин[2], М.Ш. Исмагулова[1], АА.Дуйсенбаева[1]

[1]*Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, г.Алматы, Казахстан*
[2]*Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан*

Современная наука и техника все в большей степени заняты исследованием наноматериалов и разработкой нанотехнологий. Интерес к углеродным наноматериалам и нанокристаллам широкозонных полупроводников можно объяснить их уникальными размерами, формой и свойствами. Углеродные нанотрубки (УН) являются проводниками электричества и тепла и могут использоваться в качестве кабелей и полупроводниковых элементов электронных устройств.

С помощью различных методов спектроскопии (ИК- Фурье, ЭПР спектроскопии и комбинационной рассеянии света) удается изучить состав, структуру и свойства науглероженной матрицы железохромовой шпинели, включая и углеродные наноструктуры, образующиеся в ней.

В рамановском исследовании наблюдаются D и G полосы в области 1350 и 1593 см$^{-1}$ при температурах 750-8500С. При температуре 7500С колебательная мода с частотой 1341 см$^{-1}$ показывает увеличение числа углеродных атомов с sp3 гибридизацией. Присутствие в спектр СКРС линий соответствующей моды 1593см$^{-1}$, служит однозначным указанием на наличие в образце углеродных нанотрубок.

На образование наносистем в науглероженной матрице железохромовой шпинели указывают также и исследования ее методами ИК-Фурье спектроскопии и ЭПР. В области спектра 300-1650 см$^{-1}$ имеется ряд разрешенных полос поглощения малой и средней интенсивности, которые связаны с накоплением карбонатно-карбоксилатных соединений, а также с образованием наносистем. Полосы поглощения в диапазоне 1422 см$^{-1}$ обусловлены поглощением коллективных мод углеродных наносистем, которые встречаются в углеродных наноструктурах. По своей структуре наносистемы могут рассматриваться как трехмерные аналоги ароматических соединений. Методом ЭПР проведено исследование науглероженной железохромовой шпинели. В этих системах сигналы ЭПР обусловлены неспаренными электронами углеродных отложений и ионами трехвалентного железа матрицы шпинели. Ширина линии ЭПР углеродных радикалов мало изменялась от температуры карбонизации науглероживания и составляла 0,91÷1mT, а величина g-фактора равна g=2,0013±0,0002. Метод ЭПР показывает, что появление углеродных наносистем в матрице шпинели приводит к существенному уменьшению концентрации неспаренных электронов вследствие образования замкнутых -С-с-связей. Этот факт позволяет использовать метод ЭПР для первичного подбора оптимальных условий образования максимального количества наносистем при науглероживании и карбонизации некоторых материалов.

Таким образом, в матрице науглероженной железохромовой шпинели однозначно образуются углеродные наносистемы. В образцах наблюдается многослойные углеродные нанотрубки с колебательной модой (G-зона) при частоте 1593 см$^{-1}$.

СПОНТАННЫЙ И ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПОЛЕМ РОСТ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛЕНТОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СТРУКТУР НА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕЙСАХ НА ОСНОВЕ WO_3 И MoO_3

А.Я.Нейман, В.Ю.Колосов, Н.Н.Пестерева, Я.В.Селенских, А.В.Карапетян

Уральский государственный университет, г.Екатеринбург
e-mail: Arkady.neiman@usu.ru

Термодинамические и кинетические свойства гетерофазных интерфейсов, во многом определяют свойства композитных наноструктурированных объектов. Методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии изучалась морфология приконтактных областей керамических дисков WO_3 и $MeWO_4$ после экспериментов по электроповерхностной миграции (ЭПМ), проведённых в ячейках с эвтектическими интерфейсами (9000С, 24 ч, I ≤ 2 mA/cm2)

$$\begin{array}{l} \leftarrow MeWO_4 \\ (-)\ Pt|WO_3 \,|\, MeWO_4|WO_3\ |Pt\ (+) \\ \quad WO_3 \rightarrow \end{array} \qquad (1)$$

Электроповерхностный перенос является двусторонним: WO_3 переносится на внутреннюю поверхность керамики $MeWO_4$, компоненты $MeWO_4$ мигрируют на внутреннюю поверхность WO_3. В результате индуцированного электрическим полем взаимопроникновения компонентов через интерфейс $MeWO_4|WO_3$ происходили следующие изменения. На поверхности диска WO_3(-) непосредственно после ЭПМ- эксперимента наблюдается закономерный рост наноразмерных объектов разной формы, среди которых в первую очередь выделяются хорошо огранённые нанообъекты, имеющие форму лент и стержней толщиной преимущественно от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров.

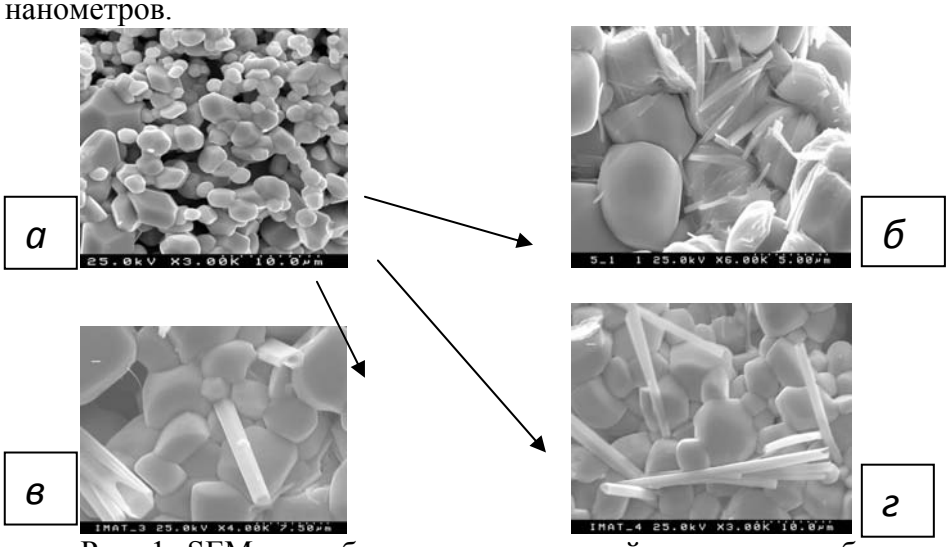


Рис. 1. SEM – изображения контактной поверхности брикета WO3(-)после эксперимента по ЭПМ.

Полученные данные объяснены с позиций образования интерфейсных неавтономных фаз на основе WO_3 и MoO_3, характеризующихся высокой ионной проводимостью и двусторонней поверхностной активностью и подвижностью.

ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КЛАСТЕРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ НАНОИМПРИНТ ЛИТОГРАФИЕЙ

В.И. Егоркин, Д.Н. Никифоров, А.А. Зайцев, М.М. Симунин

Московский государственный институт электронной техники, г. Москва
e-mail: denik88@mail.ru,

Наноимпринт литография (NanoImprint Lithography - NIL) и ее вариации базируются на принципе механического модифицирования полимерной пленки при помощи стемпера (наношаблона), имеющего профилированные рисунок нанометрового разрешения, с последующей термомеханической обработкой (горячее тиснение) или обработкой ультрафиолетом.

Полученная пленка может быть использована как непосредственно конечная структура, так и для последующих шагов как наношаблон, для взрывной литографии (lift-off), как шаблон для формирования 3D-структур.

Наноимпринт литография является весьма перспективным методом формирования заведомо детерминированного массива частиц катализатора поскольку позволяет формировать кластеры катализатора с латеральными размерами до 50 нм.

На кремниевую пластину наносился слой полиметилметакрилата (ПММА) толщиной 100 нм, после однородного распределения полимера с пластиной совмещался литографический штамп размером 1,5x1,5 мм. Пластина и штамп нагревались до 180 °С, после чего штамп погружался в полимер под давлением на 50-60 нм. После отделения штампа и охлаждения пластины, слой полимера подвергался травлению в кислородной плазме в течение 35 секунд, при этом слой полимера утонился до 40 нм, таким образом, в полимере были сформированы окна к кремнию. На полученную структуру наносился слой никеля толщиной 6 нм, затем полимер растворялся в кипящем ацетоне и никель оставшийся в окнах растворившегося полимера сформировал упорядоченную островковую структуру.

Синтез УНТ производился на установке CVDomna по технологии каталитического пиролиза этанола, при 600 °С и давлении паров этанола 10 кПа. Пары этанола, попадая в камеру, разлагаются с образованием монооксида углерода. Образовавшийся монооксид углерода адсорбируют на поверхности частицы катализатора, на которых происходит диспропорционирование молекул на поатомно растворяющийся в катализаторе углерод и углексилый газ. Процесс происходит до появления равновесного состояния системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат монооксида углерода» которая при дальнейшем растворении углерода пересыщается. Затем происходит покластерное выпадение на поверхность катализатора углеродных зародышей, которые организуются на поверхности раздела в углеродную нанотрубку. Выпадение вызывает обеднение системы «раствор углерода в катализаторе» – «квазижидкий адсорбат монооксида углерода», в результате которого она начинает заново поатомно растворять углерод. Исходя из представленной модели роста, оказывается, что диаметр нанотрубки определяется радиусом кривизны кластера катализатора, т.е. его размерами, что подтверждается полученным результатом где диаметр нанотрубок ~50 нм – которых соответствует размерам сформированных кластеров.

ОПТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.С. Ларюшкин, В.В. Савельев, В.И. Золотаревский, А.Д. Гришина,

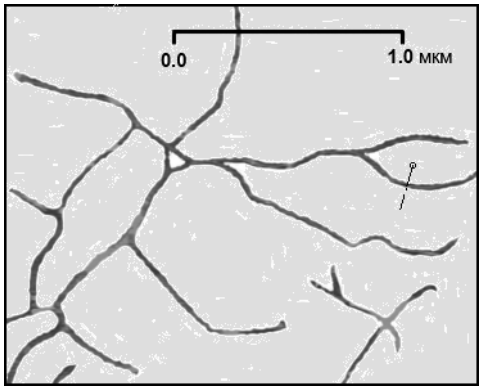
Т.В. Кривенко, А.В. Ванников.

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г.Москва

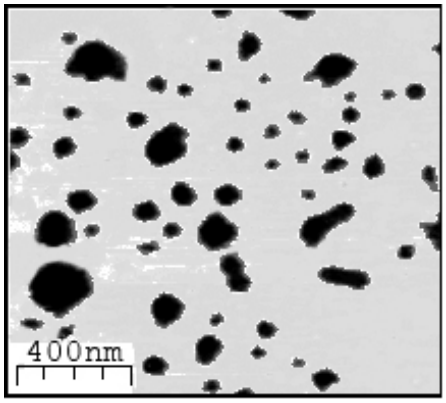
e-mail: scenter@phyche.ac.ru

Проведен анализ восприимчивости третьего порядка тетрахлорэтановых дисперсий закрытых одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) методом z-сканирования с использованием фемтосекундного лазера, а также представлено изображение SWCNT, полученное методом атомной силовой микроскопии (рис.1)

При анализе восприимчивости третьего порядка использовали дисперсии 0.1 мг и 0.2 мг SWCNT в 1 мл ТХЭ. Приведены кривые пропускания образцов с закрытой диафрагмой T_{CA} и открытой диафрагмой T_{OA}. Ход кривых (падение пропускания в предфокальной области) свидетельствует о том, что коэффициент преломления в фокальной области возрастает, следовательно, основной вклад в пропускание T_{CA} вносит восприимчивость третьего порядка, обуславливающая вклад $+n_2I_0$, а не нагревание образца. Действительная составляющая восприимчивости третьего порядка была оценена, как $\mathrm{Re}\chi^{(3)}=0.574\times10^{-10}$ esu. Мнимая часть восприимчивости составила $\mathrm{Im}\chi^{(3)}=0.89\times10^{-11}$ esu. Таким образом, суммарная восприимчивость образца, содержащего 0.2 мг SWCNT в 1 мл ТХЭ, равна $(\mathrm{Re}\chi^{(3)}) + \mathrm{Im}\chi^{(3)}) = 0.66\times10^{-10}$ esu или для 1мг SWCNT в 1 мл ТХЭ составляет 3.3×10^{-10} esu, что сопоставимо с восприимчивостью одного из самых распространенных фоторефрактивных материалов – полидиацетилена ($\chi^{(3)}= 2.2\times10^{-10}$ esu). Измеренная методом z-сканирования восприимчивость третьего порядка заметно не изменяется при увеличении времени воздействия интенсивного излучения в фокальной области от 40 мкс до 450 мкс, что свидетельствует о значительном превышении восприимчивости третьего порядка над термо-оптическим эффектом.



(а)



(б)

Рис.1. AFM изображение нанотрубок. (а) очистка с использованием водного раствора соли NaCl, (б) очистка без использования водного раствора соли NaCl

МЕХАНИЗМЫ КОЭРЦИТИВНОСТИ В НАНОПРОВОЛОКЕ

А.А. Иванов[1], В.А. Орлов[2], Н.Н. Подольский[2]

[1]*Сибирский федеральный университет, г.Красноярск*
[2]*Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, г.Красноярск*
e-mail: orlhome@rambler.ru .

Исследуются механизмы закрепления доменной стенки флуктуациями кристаллографической анизотропии и шероховатостями поверхности. Проводится аналитический сравнительный анализ механизмов закрепления доменной стенки в нанопроволоке, состоящей из ферромагнитных кристаллитов. Поле кристаллографической анизотропии хаотично.

Полная магнитная энергия проволоки представлена в виде:

$$W = \int_V \left(A(\nabla m_x)^2 + A(\nabla m_y)^2 + A(\nabla m_z)^2 - K(\mathbf{me})^2 - M_S \mathbf{mH}^{(eff)} \right) d^3\mathbf{r} . \qquad (1)$$

A – константа обмена, K – константа анизотропии, M_S – намагниченность насыщения, $\mathbf{H}^{(eff)}$ – напряженность эффективного магнитного поля, измеряемого в единицах магнитной индукции и зависящая от координаты z. Эффективное поле, в котором находится n-й кристаллит, равно: $\mathbf{H}_n^{(eff)} = \mathbf{H}_n^{(DD)} + \mathbf{H}_n^{(st)} + \mathbf{H}_\mathbf{n}^{(ex)}$, где $\mathbf{H}_n^{(st)}$ – внешнее магнитное поле, $\mathbf{H}_n^{(DD)}$ - магнитостатическое поле, созданное кристаллитами в дипольном приближении, $\mathbf{H}_n^{(st)}$ - собственное размагничивающее поле кристаллита, A и K - константы обмена и кристаллографической анизотропии соответственно, $\mathbf{e}$ и $\mathbf{m}$ - единичные вектора локальной оси анизотропии и намагниченности соответственно.

На основе теории случайных выбросов получены выражения для коэрцитивной силы при указанных выше двух механизмах закрепления (кристаллографическом и магнитостатическом):

$$H_{C_K} = 0.47 \frac{K}{M_S} b^{\frac{1}{2}} \sqrt{\ln(bN)}, \quad H_{C_M} = 0.142 \mu_0 M_S b^{-\frac{1}{2}} V_d \sqrt{\ln(bN)}. \qquad (2)$$

Здесь $b = a\sqrt{K/A}$ - безразмерная длина кристаллитов, N - количество кристаллитов в проволоке, V_d - объем поверхностного дефекта.

Сравнение показало, что главный вклад в пиннинг доменной стенки дает закрепление намагниченности на шероховатостях поверхности нанопроволоки. Механизмы близки при неровностях поверхности составляющих менее 10% от диаметра проволоки.

Аналитически построена усредненная кривая намагничивания для массива нанопроволок. Результаты проверены в компьютерном моделировании (см. рисунок 1, число элементов массива нанопроволок равно 60).

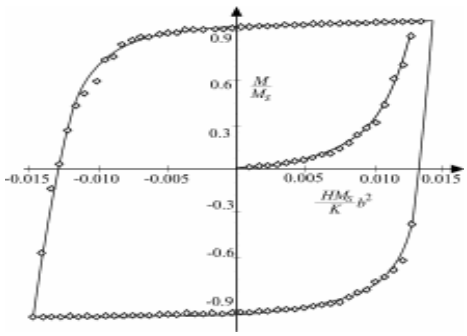


Рис. 1. Полученная в машинном эксперименте (точки) и аналитическая (сплошная) кривая намагничивания.

TERS-МИКРОСКОП С УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДА

А.Н. Колеров, Д.В.Онищенко

Московский государственный институт электронной техники (Технический университет), г.Зеленоград
e-mail: kolerov-miet@yandex.ru

Решена задача создания точечного источника электроманнитного поля. Оптимизированы условия локализации области взаимодействия «донор-акцептор» для осуществления возможности Ферстеровсого взаимодействия за счет использования углеродной нанотрубки в качестве зонда в сканирующем TERS-микроскопе с использованием особенностей гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Это позволило значительно увеличить пространственное и частотное разрешение в созданном микроскопе.

Установка содержала чувствительный внутрирезонаторный спектроанализатор, созданный на базе импульсного лазера с кристаллом ГСГГ:Cr^{+3} (λ~730-790nm) в резонаторе которого размещался исследуемый плазменный объект содержащий (или синтезирующий углеродные наноматериалы). Плазменными генераторами служили электрическая дуга или светоэрозионный лазерный факел. Регистрация спектров осуществлялась полихроматором: дисперсия D~0,01-0,1nm/mm и разрешение R~10^6. Исследованы спектры поглощения и эмиссии ГКР от углеродных нанотрубок (УНТ), синтезируемых в гетерогенной углеродной плазме с добавками церия. Установка работала в режиме TERS-микроскопии, с ее помощью впервые зарегистрированы: высокоинтенсивные линии ГКР (λ~785.55nm и λ~783,33nm) и их тонкая структура, характеризующих появление УНТ в плазме в режиме реального времени. Тонкая структура линий ГКР в спектрах характеризует наличие и особенности образования стенок УНТ, регистрируемых полихроматором. Т.е. определяется геометрическое положение торцов УНТ во время процедуры термического синтеза. Фиксирвались одностенные и многостенные УНТ, что позволяет использовать созданную аппаратуру для оценки качества и прогнозирования процесса термического синтеза наноматериалов в режиме реального времени. Латеральное разрешение на установке достигало значений 0.09nm и видимо это значение не является предельным.

Характерное изменение динамических характеристик импульса лазерного излучения всегда служило косвенным подтверждением образования (термосинтез) УНТ в ионизированной плазме, сигнал ГКР о которых регистрируется фотоприемником после полихроматора. При образовании УНТ, фиксировалась череда импульсов короткой длительности (менее 1мкс). Регистрировались эквидистантно расположенные импульсы разделенные временными промежутками ~ 5-20мкс для разных опытов. Изменение динамики сигналов ГКР в процессе термического синтеза углерода можно рекомендовать как тестовое проявление процесса образования (термосинтез) УНТ в гетерогенной плазме.

Т.обр. предложено решение локализации взаимодействия лазерного излучения с исследуемым объектом (с нанометровым пространственным разрешением) и сохранением спектральной селективности, характерной для оптических методов. Реализована регистрация отклика вещества (УНТ) на локализованный поток излучения, меняющего свои характеристики вблизи наносреды по сравнению со свободным пространством, что важно для задач нанотехнологии.

ДВОЙСТВЕННОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МАГНИТОСТАТИКИ В ОДНОМЕРНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКЕ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ

А.А. Иванов[1], В.А. Орлов[2]

[1]*Сибирский федеральный университет,г. Красноярск*
[2]*Красноярский государственный педагогический университет им. В.П.Астафьева, г.Красноярск*
e-mail: orlhome@rambler.ru

Магнитостатическое взаимодействие в нанопроволоках и в прочих одномерных и квазиодномерных системах создает два конкурирующих фактора. Один подобен магнитной анизотропии, другой – обменному взаимодействию. В работах разных авторов это двойственное проявление магнитостатики, так или иначе, выступало.

В настоящей работе рассматривается модель цепочка соосных цилиндрических ферромагнитных кристаллитов, линейные размеры которых много меньше ширины доменной стенки материала $\delta_0 = \sqrt{A/K}$ (A и K - константы обмена и анизотропии соответственно). Исследован вопрос о применимости модели точечных диполей при описании магнитостатического взаимодействия кристаллитов. Получен интервал геометрических характеристик проволоки внутри которого это приближение дает удовлетворительные результаты (см. рис. 1).

Аналитически вычислены эффективные константы "обмена" и анизотропии, за происхождение которых ответственна магнитостатика:

$$A_{eff} = \frac{7\mu_0 M_S^2 V}{16\pi h},$$

$$K_{eff} = \mu_0 M_S^2 \left(\frac{11}{16} \frac{V}{h^3} - \Delta N \right).$$

Здесь M_S - намагниченность насыщения, V - объем кристаллитов, h - расстояние между центрами кристаллитов, $\Delta N = N_{\parallel} - N_{\perp}$ - разница размагничивающих факторов параллельного и перпендикулярного оси цепочки кристаллитов.

Показана возможность смены знака параметра K_{eff}, что означает возможность реализации эффективной анизотропии типа "легкая плоскость" и ориентацию намагниченности перпендикулярную оси проволоки.

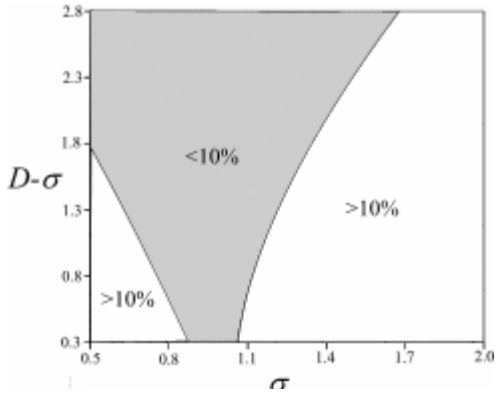


Рис. 1. Диаграмма, иллюстрирующая относительную погрешность, допускаемую при использования приближения точечных диполей. Здесь $D = h/d$ и $\sigma = a/d$ - безразмерные расстояния между центрами кристаллитов и длины кристаллитов соответственно, измеренные в единицах диаметра проволоки d.

Вычислена ширина доменной стенки в нанопроволоке и корреляционный радиус намагниченности $\delta_S = \sqrt[3]{12\left(7ad^2\mu_0 M_S^2 / \left(64h^3 K\right)\right)^2}$ (K – константа кристаллографической анизотропии).

Аналитические расчеты подтверждены компьютерным моделированием.

ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В НАНОПРОВОЛОКАХ

А.А. Иванов[1], И.Н. Орлова[2], В.А. Орлов[2]

1Сибирский федеральный университет, г.Красноярск
2Красноярский государственный педагогический университет им. В.П.Астафьева, г.Красноярск
e-mail: bondhome@rambler.ru

Намагниченность в нанопроволоке взаимодействует не только с магнитными неоднородностями, но и с термостатом. В результате доменная стенка совершает термофлуктуационное движение. В тонкой нанопроволоке смещение доменной стенки аналогично одномерному движению частицы в силовом поле. Оно происходит через последовательность механически устойчивых положений. Для выхода из равновесного положения стенка должна получить от термостата энергию активации U. Задачей настоящей работы является вычисление переходной вероятности доменной стенки как функции координаты доменной стенки и времени.

Для распределения энергии активации получено выражение:

$$\rho(U)=\frac{9U}{8\pi\sigma_1\sigma_2}\int_0^\infty \frac{1}{z_m^6}\exp\left(-\frac{3U^2}{2}\left(\frac{1}{\sigma_1^2 z_m^4}+\frac{1}{\sigma_2^2 z_m^6}\right)\right)dz_m\,. \qquad (1)$$

Здесь $\sigma_1^2=\left\langle (df/dz)^2\right\rangle$, $\sigma_2^2=\left\langle \left(d^2f/dz^2\right)^2\right\rangle$ – дисперсии производных силового рельефа поля неоднородностей, z_m - координата пика выброса силового поля.

Используем методы химической кинетики. Выведено уравнение движения для переходной вероятности. Решение уравнения проведено методом интегралов по траекториям. Получено выражение для переходной вероятности как функции координаты z и времени t при произвольном распределении энергии активации и закрепляющей силы:

$$P(z,t)\approx exp\{-\mu z[1-\omega(\alpha_n)]-\alpha_n t\}\Rightarrow\sim exp\left\{-\left(\sqrt{\kappa\mu z}-\sqrt{\nu(U)t}\right)^2\right\}. \qquad (2)$$

Параметр α_n определяется из решения системы уравнений:

$$\begin{cases}\varpi_1(\alpha_n)+(n-1)\omega_1(\alpha_n)=t,\\ n=\mu z\omega(\alpha_n),\end{cases} \qquad (3)$$

где $\omega_1(\alpha_n)=(\varpi(\alpha_n)/\omega(\alpha_n))[1+\alpha_n\varpi_1(\alpha_n)]$,

$\varpi_1(\alpha_n)=(1/\varpi(\alpha_n))\int_0^\infty \rho(U)/[\nu(U)-\alpha_n]^2\,dU$, $\varpi(\alpha_n)=\int_0^\infty \rho(U)/(\nu(U)-\alpha_n)\,dU$,

$\omega(\alpha_n)=\int_{F_H}^\infty \rho(f)df+\alpha_n\varpi(\alpha_n)$, $\nu(U)$ и $\rho(f)$ - частота попыток срыва в законе Аррениуса и распределение закрепляющей силы соответственно, F_H - сила давления внешнего поля. На основе (2) вычислены средние скорости термофлуктуационного движения доменных стенок для двух частных случаев.

При низких температурах средняя скорость термоактивируемого движения определяется одним наиболее прочным центром закрепления.

РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ СОЗДАНИИ КРЕМНИЕВЫХ НАНОПРОВОДОВ ИОННО-ПУЧКОВЫМИ МЕТОДАМИ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЙ ОБЪЕМА И АТОМНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦА

К.Е.Приходько[1], В.П.Сотсков[2]

[1]Российский Научный Центр «Курчатовский институт», г.Москва
[2]Московский Физико-Технический Институт, г.Москва
e-mail: vsotskov@list.ru

В настоящее время одним из наиболее перспективных объектов для самых разных нанотехнологических применений являются нанопровода, в первую очередь, металлические и кремниевые. Из возможных будущих применений кремниевых нанопроводов следует отметить полевые транзисторы на базе нанопроводов, которые могут работать как сверхчувствительные нанодетекторы для регистрации газов, химических соединений, биологических молекул [1]. Для изготовления таких нанопроводов предлагается использовать новые технологические методы селективного изменения атомного состава [2] под действием ионных пучков, которые были предложены, запатентованы и активно развиваются в РНЦ «Курчатовский институт».

В данной работе рассчитывается профиль распределения дефектов при облучении маскированного монокристаллического кремния смешанными пучками заряженных частиц для изоляции отдельных областей монокристаллического кремния от подложки слоем радиационно-индуцированного оксида кремния. Подобный метод был предложен в Институте реакторного материаловедения и технологий РНЦ «Курчатовский институт» и находится в стадии активной разработки.

На основании данных, полученных при помощи программного комплекса SRIM [3], было смоделировано взаимодействие ионов водорода с различными энергиями с кремниевой мишенью, и на базе этой модели, в выбранной геометрии маски, было получено распределение плотности вакансий, образующихся на месте выбитых атомов кремния, с учетом динамики изменения объема и атомного состава образца. Предполагается, что именно вакансии в кремниевой матрице являются наиболее вероятными местами образования оксида кремния из-за возможности реализации требуемых объемных изменений. Также был проведен сравнительный анализ результатов расчета при различных геометрических параметрах, и при различных энергиях облучения, на основании которого были выбраны оптимальные условия облучения и геометрия образца.

Полученные результаты, в рамках принятых допущений, позволяют утверждать, что при некоторой дозе облучения будет получена изоляция кремниевого элемента от подложки, что является необходимым условием его дальнейшего функционирования; найденные оптимальные параметры могут быть использованы при практической реализации предложенного метода получения нанопроводов.

Литература

1. F. Patolsky, G. Zheng et al, "Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, label-free, real-time detection of biological and chemical species"// Nat. Protocols. №1, c.1711-1724 , 2006.

2.Гурович Б.А., Долгий Д.И., Кулешова Е.А., и др. "Контролируемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками", УФН, 171, 105-134 (2001).

3.James F. Ziegler, Jochen P. Biersack, Matthias D. Ziegler. Stopping and Range of Ions in Matter// Lulu Press Co, 2008.

НАСЫЩАЮЩИЕСЯ ПОГЛОТИТЕЛИ ДЛЯ ЛАЗЕРА НА КРИСТАЛЛЕ Yb:LYSO НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.А. Бурцев, Д.Н. Антонов, О.Я. Бутковский

Владимирский Государственный Университет, г.Владимир
e-mail: murrkiss2009@yandex.ru

Одной из важнейших проблем лазерной физики и квантовой электроники является генерация лазерного излучения в виде импульсов предельно малой длительности. Решение этой проблемы открывает пути создания лазеров, обладающих предельно высокой интенсивностью излучения. Для получения сверхкоротких лазерных импульсов фемтосекундного диапазона требуется выполнить ряд условий: активная среда должна иметь достаточную ширину полосы усиления, что обеспечивается её надлежащим выбором; должна обеспечиваться синхронизация возможно большего числа продольных мод лазерного резонатора; возможно, потребуется ряд специальных мер по компенсации дисперсии во внутрирезонаторных элементах, что достигается соответствующим построением резонатора. Существует активная и пассивная синхронизация мод. Главное отличие этих двух методов состоит в том, что при активной синхронизации мод модулятор управляется внешним сигналом, а при пассивной – синхронизация мод осуществляется за счёт модуляции внутри нелинейных элементов резонатора лазера: насыщающегося поглотителя или же нелинейности самой активной среды, при этом система управляется сама.

Первым типом пассивных модуляторов были лазеры на красителе. Но в настоящее время более широко применяются модуляторы на основе полупроводников. При использования полупроводниковых слоистых структур были созданы просветляющиеся поглотители, рабочую длину волны которых можно было изменять подбором материалов и толщины слоев. Такие устройства получили название SESAM (semiconductor saturable absorber mirror). Но тем не менее следует признать, что применение данного модулятора тесно привязано к конкретной длине волны и определенному режиму работы лазера. В последнее время всё больший интерес вызывают модуляторы на основе нанотрубок. Значительный прогресс в области приготовления одиночных ОУН связан с технологией обработки интенсивным ультразвуком их взвеси в воде с добавлением поверхностно-активных веществ и с последующим центрифугированием, позволяющим разделить фрагменты дисперсного материала по массе. Конструкция поглотителя SAINT (saturable absorber injected nanotubes) достаточно тривиальна и реализует принципы конструирования насыщающихся поглотителей. На высокоотражающее широкополосное зеркало, как на основу, наносится слой полимера (карбоксиметилцеллюлоза) с замешанными в него ОУН.

В данной работе были проведены эксперименты по получению ультракоротких лазерных импульсов на лазере с пассивной синхронизацией мод (Yb:LYSO, λ=1.05 мкм) с помощью пассивных модуляторов SESAM (на основе полупроводников) и SAINT (на основе нанотрубок).

СЕКЦИЯ 3 - НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛАНАРНЫЕ (2D) МАТЕРИАЛЫ

ФОТОННАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР

В.М. Иевлев

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
e-mail: ievlev@chem.vsu.ru

Фотонная активация твердофазных процессов излучением мощных импульсных газоразрядных ламп используется в ряде технологических операций твердотельной электроники в силу основных преимуществ импульсной фотонной обработки (ИФО) перед традиционным термическим отжигом (ТО): уменьшение длительности обработки (до десятых долей секунды), возможность пространственной локализации поглощаемой энергии излучения, широкий спектр излучения (для используемых нами ксеноновых ламп 0,2-1,2 мкм), дающий возможность отклика процесса в случае его зависимости от длины волны.

В данном сообщении представляются новые данные экспериментальной количественной оценки эффекта ИФО в образовании неравновесных вакансий, что объясняет природу ускорения контролируемых диффузией твердофазных процессов синтеза. Показана возможность исследования кинетики активируемых ИФО относительно быстрых (по сравнению с ТО) процессов синтеза тонких пленок. Ускоренная кинетика процессов синтеза способствует образованию наноструктур.

Качественные и количественные проявления эффекта ИФО иллюстрируются на примерах рекристаллизации тонких пленок металлов; нанокристаллизации (обсуждается механизм) и упрочнения фольг аморфных металлических сплавов; синтеза нанокристаллических пленок силицидов металлов (Ti, Pt, Pd, Pt-Ni, Pd-Ni), карбидов W, Ti, Si, оксидов и нитридов Ti и Zr, $LiNbO_3$, гидроксиапатита; активации химического взаимодействия на межфазной границе титан-гидроксиапатит.

Исследование выполнено в рамках проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126), грантов РФФИ (№№ 09-08-12097-офи_м, 09-03-00189-а) и Гранта Президента РФ по поддержки научных школ (№ НШ-4828.2010.3).

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Л.Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г. Москва, boinovich@mail.ru

Одной из основных причин разрушения и потери функциональных свойств конструкционных материалов при их эксплуатации является взаимодействие с агрессивными компонентами окружающей среды. Это имеет место, например, при коррозии металлов в электролитах, снижении электроизоляционных свойств электротехнических материалов при контакте с водными средами и т.д. Один из самых эффективных методов решения проблемы защиты материала связан с созданием на поверхности конструкционных материалов покрытий, эффективность которых, в значительной степени, основана на несмачивании защищаемой поверхности жидкостями, содержащими агрессивные компоненты. Однако, как показали исследования последних лет, эффективность такой защиты в существенной мере определяется степенью несмачивания материала. Так, при углах смачивания, не превышающих 110-120 градусов, как правило, имеет место гомогенный режим смачивания покрытия, когда жидкость контактирует непосредственно с твердой поверхностью материала. Плохая смачиваемость покрытия замедляет процесс проникновения компонентов через покрытие, ингибируя процесс разрушения материала. Однако неоднородности структуры покрытия и дефекты различной природы способствуют диффузии агрессивных компонентов жидкой среды по дефектам покрытия к поверхности материала. Это, в свою очередь, приводит к тому, что тонкослойные покрытия, характеризуемые углом, не превышающим 120 градусов, хорошо работают при малых временах агрессивного воздействия и в мягких условиях эксплуатации, однако не обеспечивают долговременной защиты.

Существенно отличная ситуация возникает на супергидробных материалах, характеризуемых углами смачивания, превышающими 150 градусов и малым гистерезисом смачивания. Это связано с тем, что, с одной стороны, энергетическая невыгодность нахождения компонентов жидкой среды вблизи такой поверхности тем выше, чем больше угол смачивания. С другой стороны, на супергидрофобных поверхностях реализуется гетерогенный режим смачивания, при котором непосредственно с жидкостью контактирует не более 10% поверхности твердого материала, а остальная поверхность контактирует с воздушными пузырьками, захваченными во впадины рельефа. Соответственно, пропорционально несмоченной площади снижается вероятность проникновения компонентов жидкой среды через покрытие к поверхности материала. Таким образом, супергидрофобные покрытия долговременно обеспечивают защитные функции, представляя тем самым особый практический интерес.

В докладе кратко представлены теоретические основы достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов на основе использования нанокомпозитных покрытий. Обсуждается ключевая роль наномасштабных элементов текстуры покрытия в достижении требуемых режимов смачивания. Применение разработанной стратегии формирования таких покрытий на поверхности конструкционных материалов будет проиллюстрировано на примере созданных покрытий и анализа их стойкости при эксплуатации.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е.А.Бугаев, А.Ю.Девизенко, В.В.Кондратенко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

Излагаются результаты синтеза методом магнетронного распыления и особенностей формирования многослойных пленочных нанокомпозициий. На примере системы Co/C с толщинами слоев ~1-5 нм методами просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов, рентгеновской дифрактометрии на малых углах и рентгеновского фазового анализа установлено, что структурно-фазовые превращения в слоях кобальта в процессе роста обусловлены межслоевым взаимодействием кобальта и углерода. При толщинах ≤ 5нм кобальт является аморфным. С увеличением толщины наблюдается скачкообразный переход в кристаллическое состояние с высокой степенью текстуры.

Исследованы магнитные свойства композиций Co/C в зависимости от структурного состояния слоев кобальта. Установлено, что аморфные слои кобальта являются магнитомягкими (Hc~2-3 Э) и могут обладать анизотропией магнитных свойств в плоскости пленки. Немагнитные (карбидные) фазы не выявлены. Магнитные свойства кристаллических слоев кобальта близки к свойствам массивного кобальта.

Изучены особенности формирования многослойных пленочных композиций Co/C с периодом ~2,3 нм на подложках с заданной геометрией с целью создания рентгенооптической системы для рентгеновской микроскопии. Продемонстрирована возможность создания изображающих систем на основе наноразмерных пленочных композиций на диапазон длин волн ~4,5-5 нм с оптимальными свойствами.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ

В.И Калита, Д.И. Комлев, А.В. Самохин, Ю.В. Благовещенский, А.Ю. Иванников

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, vkalita@imet.ac.ru

Наноструктурные покрытия обладают новыми физико-химическими и механическими свойствами. Износостойкие керметные наноструктурные покрытия в меньшей степени подвержены износу, контртело при использовании наноструктурногоWC-Co изнашивается в 20 раз меньше, чем в случае покрытия с WC карбидами микронного размера. Керамические наноструктурные покрытия гидроксиапатита имеют более высокие биоактивные свойства при формировании новой костной ткани на поверхности внутрикостных имплантатов.

Однако формирование наноструктурных материалов и покрытий требует разработки новых технологических процессов. Попытки использовать традиционные технологические процессы спекания и прессования мало продуктивны для получения наноструктурного состояния. Для получения наноструктурных материалов необходимо использовать высокие скорости нагрева и охлаждения. Плазменное напыление с экстракцией плазменной струи используется для получения покрытий с аморфной и наноструктурой. В качестве напыляемых материалов используют эвтектические и заэвтектические составы. Термопластическая обработка плазменных покрытий позволяет повысить когезионную прочность между напыленными частицами и трансформировать аморфную структуру в наноструктуру. Наноструктурные покрытия могут быть получены при напылении заэвтектических керметных покрытий, например, 88%WC – 12%Co, 70об%TiCN – 30об%NiMo. Эти покрытия формируются при напылении механически легированных порошков, в которых наноразмерные карбиды равномерно распределены в матрице и между ними сформированы физические контакты и определенная степень химического взаимодействия, что необходимо для получения прочных керметных покрытий при плазменном напылении.

После плазменного напыления механически легирования наноструктурного порошка номинального состава, об%: 45%WC - 23,8%$TiC_{0,7}N_{0,3}$ - 9,2%VC-2,5%Cr_3C_2 –13%Ni – 4%Cr - 2,5% Mo в результате закалки из жидкого состояния фиксируется неравновесный фазовый состав покрытий с новыми фазами: WC_{1-x} до 33%, $WTiC_{1-x}$ до 34%, W до 16%. После вакуумного отжига при 1050°C в покрытии фиксируется основные фазы карбида вольфрама: WC до 35%, W_2C до 24% и фаза $TiC_{0,7}N_{0,3}$ до 22%. Микротвердость полученных покрытий в состоянии после напыления, измеренная при нагрузке 20 г, составляет 1829,1±189,7 кг/мм^2.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА

Е.А.Левашов, Д.В.Штанский, Ф.В.Кирюханцев-Корнеев, М.И.Петржик

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, levashov@shs.misis.ru

Исследованы три типа покрытий, полученных методом магнетронного напыления при ассистировании ионной имплантацией:

- твердые, износостойкие, жаростойкие, многокомпонентные биоактивные наноструктурные покрытия (МБНП) с размером зерна менее 10 нм;
- нанослойные, в том числе тепловыделяющие бинарные покрытия Ti/Al;
- тонкопленочные покрытия толщиной менее 100 нм.

Впервые получены перспективные наноструктурные покрытия, сочетающие в себе высокую твердость и износостойкость с низким коэффициентом трения, высокой термической стабильностью, жаро- и коррозионной стойкостью. Так, в системе Ti-Cr-B-N синтезированы покрытия с твердостью 30 ГПа, термической стабильностью до 1000°C, жаростойкостью до 900°C и высокой коррозионной стойкостью. Введение в состав покрытия Ti-Cr-B-N фазы WSe_x позволило в 2-2.5 раза снизить коэффициент трения при неизменной твердости и износостойкости. Исследованы нс- покрытия Ti-Al-Si-C-N, Ti-Cr-Si-C-N. Покрытия Ti-Cr-B-N и Ti-Cr-Si-C-N на твёрдосплавном режущем инструменте (пластины и фрезы) увеличили срок службы в 10-17 раз по сравнению с инструментом без покрытия и в 7-8 раз по сравнению с базовым покрытием из TiN.

Также получены нс-покрытия Ti-Al-C(N), Ti-Cr-Al-C(N), Cr-Al-C(N), осажденные с помощью композиционных мишеней на основе MAX- фаз $Ti_{2-x}Cr_xAlC$, где x = 0; 0.5; 1.5; 2.

Приведены свойства МБНП (Ti,Ta)-(Ca,P,Si)-(C,O,N) для имплантатов, работающих под нагрузкой. Кальций-, фосфор- и кремний- содержащие неорганические добавки вводились на этапе получения композиционных мишеней. По совокупности химических, механических, трибологических и биологических характеристик МБНП превосходят зарубежные аналоги и являются новым классом материалов, а их составы и технология получения защищены отечественными и зарубежными патентами. Данные составы покрытий успешно прошли клинические испытания в различных медицинских учреждениях России по четырем группам изделий: эндопротезы тазобедренного сустава бесцементной фиксации с МБНП; набор имплантатов титановых с МБНП для дентальной стоматологии; набор имплантатов титановых с многофункциональными биоактивными наноструктурными покрытиями для хирургии позвоночника; набор имплантатов титановых с многофункциональными биоактивными наноструктурными покрытиями для черепно-челюстно-лицевой хирургии. По результатам испытаний получены регистрационные удостоверения, разрешающие производство и применение имплантатов с МБНП на территории Российской Федерации.

Исследованы состав и структура, а также механические, адгезионные и трибологические свойства бинарных нанослойных Ti/Al покрытий на подложках из плавленого кварца, сапфира и титана.

О ПРОИСХОЖДЕНИИ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЁВ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.П.Зарецкий, Л.И.Меньшиков, А.А.Васильев

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
zaretskiy@iacph.kiae.ru

Предложена модель электронных состояний нано-структурированных полупроводниковых материалов (НСПМ) на основе оксидов металлов, объясняющая их наблюдаемые электрофизические свойства, лежащие в основе химической сенсорики.

При построении модели использовались количественные характеристики диоксида олова, который является перспективным материалом для создания газочувствительных сенсоров. Это широкозонный (ширина запрещенной зоны E_g = 3.6 эВ) полупроводник n-типа, в котором донорами служат вакансии атомов кислорода в кристаллической решётке. В термодинамически равновесных образцах SnO_2, состоящих из крупных кристаллов, значительная часть доноров при рабочей температуре сенсоров ионизована (Z=2), а плотность электронов n в зоне проводимости близка к плотности вакансий: $n \approx n_d \sim 10^{18}$ см$^{-3}$. В образцах НСПМ из SnO_2, которые обычно используются для изготовления чувствительных элементов сенсоров, размер зерен составляет величину a<100 нм, а плотность электронов проводимости оказывается $n \sim 10^{15}$ см$^{-3}$.

Данная работа посвящена установлению основных физических закономерностей, приводящих к резкому уменьшению плотности электронов с уменьшением a. Теоретически показано, что уменьшение диаметра частиц a до величины $a_{CR} \approx 50 \div 100$ нм приводит к возникновению эффекта *зарядового самоистощения полупроводника*. Суть этого явления сводится к перераспределению электронов от объёмных доноров на поверхностные вакансии («поверхностные электронные ловушки» Тамма и Шокли) и сопровождается образованием вблизи поверхности частицы двойного слоя (слоя Вейца), приводящего к деформации границ электронных зон.

Зарядовое самоистощение наступает при уменьшении размера частиц a до величины порядка удвоенного слоя Вейца, равной $a_{CR} = \sqrt{\dfrac{6\varepsilon \cdot I_D^S}{\pi \cdot Ze^2 \cdot n_d}} \approx 100$ нм, где ε - диэлектрическая проницаемость, I_D^S - потенциал ионизации поверхностных ловушек, Z=2, e – заряд электрона.

При этом происходит резкое, на три-четыре порядка, падение плотности электронов проводимости, что согласуется с экспериментом.

Таким образом, НСПМ представляют собой новый класс материалов, обладающих свойством *самоистощения по носителям заряда*, лежащего в основе химической сенсорики, а поверхностные электронные состояния играют ключевую роль в обеспечении чувствительности.

В рамках модели изучено взаимодействия НДПМ с электроотрицательными газами. Предсказания модели согласуются с экспериментальными зависимостями проводимости слоя полупроводника SnO_2 от концентрации адсорбированного газа.

ПРИРОДА АНОМАЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОЛАМИНАТНЫХ ПОКРЫТИЙ (TiAl)N/Cu

Д. Л. Вайнштейн, А. И. Ковалев, А.Ю. Рашковский

Центральный научно-исследовательский институт Чёрной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва;
Научно-техническое внедренческое предприятие "Поверхность".
E-mail: d_wainstein@sprg.ru

Многослойные композитные наноламинатные покрытия на основе сложных нитридов рассматриваются как перспективные для большого числа технических применений, в частности, для изготовления режущего инструмента, предназначенного для высокоскоростной (до 1000 м/мин.) обработки металлов без применения смазочно-охлаждающих жидкостей. В докладе рассматривается композитное ионно-плазменное покрытие $(Ti_{34}Al_{66})N/Cu$. Это покрытие имеет наноламинатную структуру с чередующимися слоями нитрида и меди. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения толщина нитридных слоёв составляет около 20 нм, а слоёв нанокристаллической рекристаллизованной меди — 2 – 5 нм.

При исследовании теплопроводности покрытия методом термоотражения в неустановившемся режиме (time-domain thermoreflectance method) было обнаружено, что изучаемое покрытие в диапазоне температур от 25 до 450 ^{o}C имеет меньший коэффициент теплопроводности, чем однослойное покрытие TiAlN аналогичного состава.

Для объяснения обнаруженной аномалии теплопроводности были проведены исследования особенностей электронной структуры покрытия методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения. Температурные зависимости вибраций фононов и электронов проводимости были построены для поликристаллической меди, верхнего слоя покрытия (TiAl)N и ниже расположенного слоя Cu. По сравнению с медным эталоном внутренние нанослои меди в изученном композитном покрытии имеют следующие особенности: размерный сдвиг энергии связи фотоэлектронной линии Cu $2p_{3/2}$, уменьшение амплитуд плазмонных и акустических (продольных) фононных вибраций, отвечающих за электронную и решёточную теплопроводность, при увеличении амплитуд оптических (поперечных) фононов, не осуществляющих решёточную теплопроводность.

Поскольку эти особенности плазмонов и фононов в нанослоях Cu не могут объяснить полностью наблюдаемую аномалию теплопроводности в композитном (TiAl)N/Cu покрытии, термобарьерные свойства нанослоёв меди могут быть в основном связаны с эффектом зеркала, т.е. отражением теплового потока от поверхностей раздела металлического слоя, обладающего большей концентрацией электронов проводимости по сравнению с нитридом.

СТРУКТУРНАЯ И СУБСТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ РОСТЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛА НА МЕТАЛЛЕ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)

В.М. Иевлев, А.С. Прижимов

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, priz@voronezh.net

Методы молекулярной динамики дают возможность детализировать на уровне атомной микроскопики особенности структурной и субструктурной организации в процессе ориентированного роста пленок нанометровой толщины. В представляемой работе эта задача решается на примере металлических гетеросистем (001)Pd-Ni (1), (110)Pd-Ni (2), (111)Pd-Ni (3), (001)Pd-твердый раствор 40 ат. % Pd – 60 ат. % Cu (4), (001)Ag-Cu (5) с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках модели погруженного атома [1].

Основные результаты:

1. Рост пленки при T = 1000 K в системах (1), (2) и (4) сопровождается «расщеплением» межфазной границы (МГ) с образованием на поверхности кристалла-подложки двух твердорастворных фаз: монослойная твердорастворная эпитаксиально-стабилизированная (ЭС) фаза на основе верхнего слоя подложки (см. таблицу) и пленка твердого раствора. Это обеспечивает двухступенчатую компенсацию предельно большого размерного несоответствия f_0 – посредством упругой деформации ЭС фазы на первой МГ и посредством упругой деформации и дислокаций несоответствия в пленке твердого раствора на второй МГ.

2. На поверхности (111) формируется пленка Ni в параллельной ориентации при некогерентном сопряжении на МГ, что подтверждает энергетическую выгодность этой ориентации при любом размерном несоответствии.

3. В системе (001)Ag-Cu (5) происходит активное сплавление, затрагивающее два верхних слоя подложки.

Гетеро-система	f_0	Состав ЭС-слоя	Компенсируемое несоответствие на первой МГ	Состав пленки	Компенсируемое несоответствие на второй МГ
(1)	0,105	66 ат. % Ni – 34 ат. % Pd	0,062	93 ат. % Ni – 7 ат. % Pd	0,028
(2)	0,105	29 ат. % Ni – 71 ат. % Pd	0,029	95 ат. % Ni – 5 ат. % Pd	0,068
(3)	0,105	-	0,105	100 ат.% Ni	-
(4)	0,043	35 ат. % Cu – 65 ат. % Pd	0,026	56 ат. % Cu – 44 ат. % Pd	0,014
(5)	0,131	49 ат. % Cu – 51 ат. % Ag	0,06	65 ат. % Cu – 35 ат. % Ag	0,021

Авторы благодарят доц., д.ф.м.-н. Евтеева А.В. за предоставленную программу молекулярно-динамического моделирования.

[1] Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B: Solid State. – 1984. – V. 29. – P. 6443-6453.

МЕХАНИЗМ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК НИТРИДА БОРА

А.М. Емельяненко, А.С. Пашинин, Л.Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, ame@phyche.ac.ru

В последнее время большое внимание в литературе уделяется созданию материалов, сохраняющих супергидрофобное состояние даже после длительной высокотемпературной обработки. Примером таких материалов являются покрытия на основе нанотрубок нитрида бора (BNNT) на поверхности кремния. Однако супергидрофобность таких материалов, как обладающих высокой поверхностной энергией, вступает в противоречие с современной теорией смачивания. Поскольку применение покрытий на основе BNNT чрезвычайно перспективно для многих отраслей промышленности с различными условиями эксплуатации материалов, изучение механизма супергидрофобности и условий ее существования представляется интересной и своевременной задачей.

Для решения поставленной задачи нами были исследованы покрытия различных типов, включающие как плоские пленки нитрида бора на поверхности кремния, так и покрытия с вертикально или наклонно стоящими нанотрубками различной длины и плотности.

Образцы были получены в рамках совместной работы с Мичиганским технологическим университетом и исследовались методами термогравиметрии, ИК спектроскопии отражения при скользящем падении, анализа динамики смачивания, атомно-силовой и электронной микроскопии. Совокупность экспериментальных результатов исследования позволяет сделать следующие выводы.

Смачиваемость поверхности в значительной степени определяется плотностью упаковки, ориентацией, диаметром и длиной нанотрубок. Наибольший угол смачивания, превышающий 168º, наблюдается в случае вертикально стоящих, коротких нанотрубок, засеянных на подложке с высокой плотностью. Супергидрофобное состояние покрытий на основе BNNT связано с шероховатостью поверхности, определяемой упаковкой нанотрубок, и присутствием $C\text{-}H_{(n)}$ групп (где n=1,2,3) на поверхности нанотрубок, что обеспечивает низкую поверхностную энергию покрытия. Методами ИК спектроскопии и анализа смачивания после температурной обработки было показано, что источником $C\text{-}H_{(n)}$ групп на поверхности являются углеводородсодержащие загрязнения атмосферы. Интенсивная адсорбция таких компонентов инициируется значительным снижением исходной очень высокой поверхностной энергии нанотрубок. Таким образом, покрытие можно рассматривать как низкоэнергетическое и противоречие с теорией смачивания оказывается разрешенным. Наши исследования показали, что покрытие сохраняет высокогидрофобное состояние до температур 600-700°C. Воздействие более высоких температур (850°C в течение 2 ч.) приводит к потере гидрофобности, за счет удаления углеводородсодержащего адсорбционного слоя. Однако через 4 часа выдержки образца в лабораторных условиях происходит частичное (до 115-120º) восстановление значений краевого угла в результате повторной адсорбции загрязнений из атмосферы. Таким образом, имеет место уникальное явление - частичная саморегенерация гидрофобного состояния покрытий на основе BNNT.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР ТИПА «ГРАФЕН/ОКСИД МЕТАЛЛА» ДЛЯ СПИНТРОНИКИ

В.В. Илясов, Б.Ч. Месхи, А.А. Рыжкин, И.В. Ершов, Г.А. Ковалёв,

О.В. Илясова, Р.А. Фридрих

Донской ГТУ, г.Ростов-на-Дону, viily@mail.ru

При взаимодействии лазерной плазмы с нанокарбоном в процессе лазерной абляции (ЛА) наблюдаются самоорганизующиеся процессы роста углеродных наноструктур (УНС) на подложке. Абляция углерода осуществлялась серией коротких импульсов при плотности мощности плазмы ~ 2 кВт/см^2. Осаждение УНС осуществлялось на подложку в реакторе при температуре 300 K. Изучение микротопографии УНС на сканирующем АСМ показало, что фракталоподобные структуры образованны частичным слиянием больших углеродных кластеров. Моделирование УНС выполнено в рамках теории функционала плотности на основе пакета Quantum-Espresso. *Ab initio* расчёты полной энергии, зонной структуры, электронных состояний, энергии адсорбции графеновых островков на Al_2O_3 показали, что графен меняет конфигурацию электрического поля вблизи интерфейса «графен/Al_2O_3». Эффект приводит к обеднению интерфейсного атомного слоя Al электронами (0,1 е/ат.). Полученная база данных может рассматриваться в качестве возможной основы приложений в устройствах спинтроники.

СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АСПЕКТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАФЕНА И ЕГО ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

Е.Ф.Шека, Л.Х.Шаймарданова

Российский университет дружбы народов, г. Москва, sheka@icp.ac.ru

В предыдущих работах авторов [1-3], представляющих деформацию и разрушение графена как механо-химическую реакцию, было показано, что

(1) высокая жесткость графенового листа обусловлена жесткостью бензоидного кольца;

(2) анизотропия механического отклика бензоидного кольца с сочетании с различной конфигурацией упаковки колец по отношению к цепочкам С-С связей листа приводит к структурно-чувствительному механизму механического отклика листа;

(3) эта структурная чувствительность проявляется в резчайшем различии механического отклика листа на деформацию, отвечающую кресельной (*ach*) или зигзагной (*zg*) модам, определяя трикотаже-подобный характер разрушения.

(4) в отличие от одностадийного *ach* режима деформации, zg деформационная мода является многостадийной и проявляет себя особенным образом в виде образования одноатомных цепочек углеродных атомов, что соответствует эксперименту [4];

(5) характерные особенности деформации графенового листа не зависят от того, свободными или терминированными являются атомы его краев; однако в случае терминирования атомами водорода при использовании *zg* моды деформации область разрушения уменьшается вдвое, и образующиеся одноатомные цепочки меняют свою структуру [2, 3].

Установленная определяющая роль бензоидного кольца в механической прочности графена позволяет предложить достаточно надежный способ сравнительного анализа механических свойств графена и его химически моджифицированных продуктов, таких как графан $(CH)_n$ и монофторид $(CF)_n$, а также его структурного гомолога боронитроцена (BN) на молекулярном уровне. В настоящем докладе эффективность такого подхода проиллюстрирована квантово-химическими расчетами прочности молекул гексаметилбензола (графен), гексаметилциклогексана (графан), гексаметилгексафтооргексана (монофторид графена) и молекулы $(CH_3)_6B_3N_3$ (боронитроцен). Расчеты произведены в приближении механо-химической координаты реакции. Метильные привески обеспечивают практическую идентичность билижайшего окружения бензоидного и BN колец в рассмотренных молекулах и нанобразцах указанных материалов. Полученные данные находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными по прочности графена, графана, монофторида графена и боронитроцена и хорошо воспроизводят изменение механических свойств, обусловленное химической модификацией бензоидного кольца.

1.E.F.Sheka, N.A.Popova, V.A.Popova, E.A.Nikitina. L. Kh. Shaymardanova. arXiv:1005.0796 [cond- mat_mess-hall].

2.E.F.Sheka, N.A.Popova, V.A.Popova, E.A.Nikitina. L.Kh. Shaymardanova. J. Mol. Mod. DOI 10.1007/s00894-010-0816-3.

3.E.F.Sheka, N.A.Popova, V.A.Popova, E.A.Nikitina. L.Kh. Shaymardanova. J. Exp. Theor. Phys. 112, No.3, 2011.

4.C. Jin, H.Lan, L.Peng, K.Suenaga, S.Iijima Phys.Rev.Lett, 102, 205501 (2009).

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭПФ

Ж.М. Бледнова, П.О. Русинов

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар
blednova@mail.ru; ruspiter6@rambler.ru

Формирование наноструктурированных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, включающее плазменное напыление механически активированных порошков на основе TiNi и NiAl, последующую термическую и термомеханическую обработку выполнено на универсальной установке (пат. № 2402628), конструктивные и технологические особенности которой, позволяют в едином технологическом цикле эффективно воздействовать на структурообразование и формирование свойств. Показано, что предварительная механическая активация порошков позволяет снизить пористость покрытий до 2% и повысить прочность сцепления покрытия с основой.

Разработана технология поверхностного модифицирования сталей материалами с ЭПФ TiNi и NiAl (пат. № 2398027), обеспечивающая формирование наноструктурного состояния поверхностного слоя с ЭПФ. На основании комплексных металлофизических исследований поверхностных слоев получены новые сведения о многослойной наноразмерной композиции, о его механических свойствах, фазовом составе, определяющем функциональные свойства. Оценена эволюция структуры на всех этапах поверхностного модифицирования методом мультифрактальной параметризации. Получены оптимизированные модели по критерию микротвердости и износостойкости поверхностного слоя из сплавов с ЭПФ. Максимальной адаптивностью к внешнему воздействию обладает до 90% наноструктурированного слоя. Эффективная толщина поверхностного наноструктурированного слоя из материалов с ЭПФ составляет 950 мкм;

Описан механизм формирования наноструктурного состояния в процессе механической активации порошков из материалов с ЭПФ в результате интенсивной пластической деформации, полигонизации и рекристаллизации. При плазменном напылении механоактивированного порошка происходит выделение энергии, запасенной в процессе обработки в виде различного рода дефектов, что приводит к лучшему соединению напыляемых частиц между собой и с основой, а имеющий место высокий градиент температур между подложкой и частицами порошка создает дополнительные условия наноструктурирования.

Экспериментально показано повышение предела выносливости стали 45, поверхностно-модифицированной сплавом TiNi, на 51%, NiAl - на 31% и стали 08Х14НДЛ после поверхностного модифицирования TiNi на 36,5% (воздух) и на 65% (морская вода): износостойкость стали 45 с поверхностным слоем TiNi повышается в 3-3,5 раза, NiAl - в 2-2,5 раза. Показано, что поверхностное наноструктурирование материалами с ЭПФ приводит к замедлению процесса накопления повреждений на стадии нелокализованного повреждения на 30-50 %.

На примере разъемного соединения (пат. № 2393370) и запорной арматуры (пат. № 2383806) показана возможность и экономическая целесообразность использования поверхностного наноструктурирования деталей материалами с ЭПФ для обеспечения функциональных свойств.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПУЧКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков, С.Н. Мейснер, А.А. Нейман, М.Г. Остапенко, Г.В. Арышева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, llm@ispms.tsc.ru

В докладе обсуждаются закономерности формирования неравновесных структурно–фазовых и наноструктурных состояний в поверхностных слоях никелида титана и его покрытиях из Si, Mo, Ta, полученных с использованием ионно-плазменных и ионно-лучевых технологий.

Показано, что при магнетронном осаждении с использованием импульсного и непрерывного режимов можно контролируемо изменять толщину как покрытий из кремния от 70±5 нм до 1 мкм, так и переходных слоев между покрытием и основой. Концентрация кислорода внутри этих слоев зависит от режимов обработок (в частности, величины тока смещения), а толщина изменяется в диапазоне от ~10 нм до ~70 нм.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно рассеянных электронов изучены фазовые структурные состояния, сформированные под поверхностью или покрытием в образцах из никелида титана на глубине от 100 нм до 10 мкм, в том числе после воздействия на них ионными или электронными пучками.

Обнаружено, что в результате ионно-лучевых воздействий с использованием ионов Si^+, Mo^+ и Ta^+ наблюдается фрагментация поверхностной и приповерхностной структуры покрытий и основы из никелида титана, основными структурными элементами которой являются субзерна и частицы нанометрового масштаба. Показано, что измельчение исходной структуры покрытий из молибдена и тантала от микро- к субмикро- и нанокристаллической является причиной различий физико-механических, адгезионных свойств покрытий и их влияниям на ЭПФ и СЭ никелида титана.

Показана схема строения композиционных слоевых систем, сформированных при использовании ионно-плазменных и ионно-лучевых технологий. Так, после облучения в поверхностном слое никелида титана толщиной ~100÷1000 нм формируются композиционные слои сложного химического и фазового составов с наноразмерной глобулярной структурой матричной фазы и нанодисперсными включениями из оксидов титана и ионов внедрения. Под облученной поверхностью формируются многослойные структурные состояния без границ раздела, отличающихся атомно-кристаллической структурой, наличием внутренних напряжений, текстурой.

Изучены барьерные свойства модифицированных слоев в отношении выхода никеля в биосреду.

Работа выполнена по проектам СО РАН № 3.6.2.1 и 57, госконтракту № 16.740.11.0140 и при поддержке Министерства образования и науки РФ.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЖАРОПРОЧНОСТИ И ЖАРОСТОЙКОСТИ

С.Ф. Забелин, А.А. Феофанов, А. А. Дорожков

Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г.Чернышевского, г. Чита, e-mail: metal@zabspu.ru

В работе рассматривается проблема увеличения показателей жаропрочности и жаростойкости титановых сплавов с целью их применения для изготовления деталей ГТД , работающих при температурах выше 600°С в течение 2000 часов и более.

На основе анализа литературных и справочных данных предлагается повысить жаропрочные характеристики титановых сплавов за счет:

1. Изменения состава и формирования нанофаз

повышения степени легирования α-фазы и уменьшения количества β-фазы (легирование известных сплавов элементами – Nb, Mo, Cr, B, но не предложены новые способы легирования и ввода элементов, не изучены взаимодействие и растворимость в α и β – фазах сплава);

выделения интерметаллидных фаз типа TiNb (повышение уровня прочности, жаропрочности (650 ^{o}C), сопротивление ползучести (650 ^{o}C) и малоцикловой усталости, но не установлено влияние на последующую механическую обработку).

2. Изменение структуры и ее параметров:

увеличения объемной доли толстых пластин вторичной α-фазы или уменьшении объемной доли тонких при глобулярной структуре

увеличения размеров α-колоний, толщины пластин первичной α-фазы и росте β-зерен при пластинчатой структуре

В качестве эффективного метода, повышающего жаростойкость и жаропрочность, предлагается использовать поверхностное наноструктурирование в виде плазменной обработки поверхности титановых сплавов ионами алюминия и ниобия. Высокоинтенсивная имплантация металлических ионов позволяет формировать в поверхностном слое металлических материалов наноструктуру, состоящую из нанокристаллических интерметаллидов. Повышение температуры мишени за счёт высокой плотности ионного потока, а так же длительности ионной обработки может позволить увеличить толщину модифицированного слоя до нескольких микрометров.

Для достижения длительной стойкости и прочности титановых сплавов при температурах выше 600°С предлагается провести исследование указанных характеристик при плазменной обработке ионами алюминия и ниобия титановых сплавов с бимодальной структурой и глобулярной с увеличенной объемной долей толстых пластин вторичной α-фазы.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

Е.А Левашов, А.Е. Кудряшов, Ж.В. Еремеева, Е.И. Замулаева, А. В. Севостьянова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, aekudr@rambler.ru

Снизить шероховатость нанесенного электроискрового покрытия возможно путем применения вторичной обработки углеродсодержащим материалом.

Целью данной работы являлось исследование влияния вторичной электроискровой обработки углеродсодержащими материалами на структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на титановых сплавах ВТ 20 и ОТ4-1 и стали Х12МФ.

Формирование ЭИЛ- покрытий проводили на воздухе на универсальном стенде электроискрового легирования «ALIER – METAL 2002». В качестве электродов для первичной обработки применяли материал СТИМ-20Н (TiC-20%Ni), изготовленный по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), наноструктурный сплав СНМ8 ((WC-8% Co)^{нано}) (с размером зерна WC менее 100 нм), изготовленный по технологии вакуумного спекания, а также стандартный электрод ВК8. В качестве электродов для вторичной обработки использовали: силицированный композиционный материал (ТУ 48-20-89-90), пирографит (ТУ 1915-099-04806898-2003), крупнозернистый графит (ТУ 48-12-20-89), углеродный графитизированный материал, пропитанный сплавом олово-свинец (ТУ 48-20-4-87), графит особо чистый (ТУ 48-20-90-82), трехмерный композиционный материал (3D композит, ТУ 48-4807-175-87), мелкозернистый плотный графит (МПГ, ТУ 48-4807-297-00), композиционный углерод-углеродный материал (КМУУ), антифрикционный графит марки НИГРАН (ТУ 1915-046-272-08846-2003), антифрикционный графит марки ХИМАНИТ (ТУ 1915-013-27208846-2003).

Установлено, что наиболее эрозионностойким материалом является мелкозернистый плотный графит. Максимальная эрозия материала-анода наблюдается при применении антифрикционного графита НИГРАН.

Применение вторичной электроискровой обработки приводит к снижению микротвердости покрытий.

В результате вторичной обработки в покрытиях наблюдается свободный графит (до 10 %). Наличие твердой смазки в поверхностном слое позволяет успешно применять данные покрытия в узлах трения. Выявлено, что вторичная обработка способствует уменьшению Ктр электроискровых покрытий более чем в 2 раза и повышению износостойкости больше 10 раз.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы ГК № 02.740.11.0133 от 15.06.2009 г. «Проведение научных исследований коллективом Научно-образовательного центра НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН в области создания и обработки композиционных керамических материалов»

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ В МАТЕРИАЛАХ С ГЦК СТРУКТУРОЙ

С.Г.Псахье, К.П.Зольников, Д.С.Крыжевич

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, sp@ispms.tsc.ru

В рамках молекулярно-динамического подхода были изучены особенности зарождения пластической деформации в тонкой монокристаллической пленке меди при наноиндентировании. Нагружение проводилось абсолютно жестким наноиндентором цилиндрической формы. Моделируемый образец меди имел форму параллелепипеда и состоял из ~330 000 атомов. Скорость вдавливания поддерживалась постоянной и варьировалась от 5 до 50 м/с в разных экспериментах. При таком выборе индентора нагружаемая область является линейно-протяженной от одной грани свободной поверхности до другой, что позволяет существенно облегчить анализ зарождения и развития локальных структурных изменений. Используемые потенциалы межатомного взаимодействия были рассчитаны в рамках метода погруженного атома.

Расчеты показали, что в процессе индентирования вдоль линии соприкосновения индентора со свободной поверхностью формируются локальные структурные изменения, которые затем распространяются в атомных плоскостях [110] и $[1\bar{1}0]$ от границы контакта. Их генерация носит лавинообразный характер и приводит к формированию дефектов упаковки внедрения и вычитания, скорость распространения фронта которых от линии контакта к боковым граням составляет примерно 100 м/с. Аккомодация кристаллической пленки на вдавливание индентора идет путем сброса напряжений по атомной плоскости [110]. При дальнейшем вдавливании индентора, по сопряжённому направлению в атомной плоскости $[1\bar{1}0]$ начинают генерироваться и распространяться дефекты упаковки. Они являются комбинацией двух типов дефектов упаковки: внедрения и вычитания. Особенностью структурных перестроек в данной атомной плоскости является то, что комбинация дефектов упаковки в один из отрезков времени находится внутри объема моделируемой кристаллической пленки и перемещается как единое целое к левой боковой свободной поверхности. После полного выхода этой комбинации дефектов на свободную поверхность, на ней образуется значительно большая по размерам ступенька по сравнению с противоположной боковой поверхностью. Выход дефектов на боковые поверхности моделируемого образца и формирование на них ступенек ведет к пластическому формоизменению.

Расчеты также показали, что в результате индентирования происходит изменение уровня свободной поверхности, контактирующей с индентором: сначала поверхность притягивается к индентору, а затем увлекается вслед за ним. Движение дефектов структуры, приводящие к структурным перестройкам в образце, также приводит к изменению уровня нагружаемой поверхности. Вследствие изменения положения нагружаемой поверхности, реальная глубина проникновения индентора будет отличаться от глубины, рассчитанной по скорости движения индентора.

НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ И ПРОЦЕССЫ MO CVD В ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Ф.А. Кузнецов, И.К. Игуменов, М.Л. Косинова, Н.Б. Морозова, В.И. Рахлин*, Т.П. Смирнова, Н.И. Файнер

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск

**Институт химии им. Фаворского СО РАН, г.Иркутск*

Процессы осаждения из газовой фазы являются существенной частью технологий, разработанных и примененных для создания современной твердотельной электроники. Дальнейший прогресс в электронике требует значительного улучшения свойств используемых и введения новых материалов. Необходимость контроля свойств материалов на атомном или близком к атомному уровнях делает применение процессов, основанных на формировании твердых тел из газовой фазы, еще более актуальным.

В последние десятилетия разделы химии материалов, ориентированные на проблемы технологии функциональных материалов получили значительное развитие в части расширения использования процессов осаждения из газовой фазы. Новые результаты касаются методологии получения особочистых веществ, синтеза разнообразных летучих соединений многих элементов периодической системы, понимания особенностей формирования твердых материалов из газовой фазы, содержащей сложные молекулы летучих веществ.

В настоящем докладе прогресс в этой области будет продемонстрирован на примере применения процессов MO CVD в технологии устройств нано электроники. Объектами наших исследований были диэлектрики – кандидаты для замены долгое время используемого материала диоксида кремния, а также металлы с высокой проводимостью.

В MOSFET приборах SiO_2 использовался в двух качествах: как подзатворный диэлектрик и как изолятор межсоединений элементов интегральных схем. В приборах нанометрового диапазона этот заслуженный диэлектрик должен быть заменен на два материала: диэлектрик с высоким значением диэлектрической постоянной в затворе и на диэлектрик с низким значением диэлектрической постоянной для использования в межсоединениях. В наших работах MO CVD процессы с применением нетрадиционных прекурсоров были использованы для синтеза слоев диоксида гафния и твердых растворов диоксида гафния с некоторыми другими оксидами - перспективных high-k диэлектриков, слоев Si-C-N и B-C-N, имеющих диэлектрическую постоянную ниже таковой для оксида кремния. Процессы MO CVD использовались также для синтеза слоев ряда высоко проводящих металлов.

Программа исследований в целом включала следующие разделы.

Выбор летучих соединений элементов - компонентов материалов электронных устройств.

Разработка эффективных методов синтеза и глубокой очистки выбранных соединений.

Исследование физико-химических свойств прекурсоров и процессов их преобразования в условиях термической и нетермической активации.

Исследование процессов формирования материалов с использованием выбранных прекурсоров.

Исследование функциональных характеристик синтезированных материалов

Рассмотрение проблем применения разработанных процессов в технологии наноэлектронных устройств.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта №97 СО РАН

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВО-СТУКТУРНОГО И УПРУГО-НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА

А.Д. Коротаев[1], А.Н. Тюменцев[2], С.В. Овчинников[2], В.Ю. Мошков[2]

[1]*Томский государственный университет, г. Томск*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск*
moshkov_v@mail.ru

Важнейшими задачами разработки новых, в том числе сверхтвердых покрытий, является, во-первых, выяснение возможностей и технологических методов управления структурой покрытий, во-вторых, снижение требований к чистоте сверхтвердых покрытий по газовым примесям (в частности, кислорода) и снижение стоимости технологии получения.

Высказано предположение, что в оптимальном состоянии этим требованиям должны удовлетворять многоэлементные покрытия. Предложены принципы выбора их элементного состава. В целях обоснования предложенных критериев выбора состава, изучения механизмов роста, соотношения структуры и трибомеханических свойств многоэлементных покрытий в зависимости от условий осаждения с использованием методов рентгеноспектрального, рентгенофлюоресцентного, рентгеноструктурного, электронномикроскопического (на просвет и отражение) анализа выполнено исследование элементного состава, структурно-фазового состояния и морфологии поверхности роста многоэлементных покрытий на основе нитрида титана с различной концентрацией легирующих элементов (C, Al, Si, Cu, Ni, Cr).

Показано, что используемые условия осаждения совмещенного с ионным воздействием магнетронного распыления обуславливают формирование сверхтвёрдых (~ 40 ГПа) покрытий с нанокомпозитной структурой, образованной нанокристаллами размером до 15 нм со структурой B1 и частицами аморфной фазы при высоком (~ 10-15 ат. %) содержании нерастворимых в нитриде мягких металлов - Cu, Ni. Установлено, что нанокристаллы характеризуются высокими значениями (до ста градусов на мкм) квазинепрерывного изгиба-кручения кристаллической решетки и соответствующим уровнем упругих напряжений (до ~ E/200). Из сопоставления данных рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа показано наличие в покрытиях микроскопических биаксиальных напряжений сжатия. Определено, что отжиг исследуемых покрытий в вакууме при 800 °C практически не меняет структуру и свойства покрытий даже при выделении наноразмерных частиц твёрдого раствора Cu-Ni в покрытиях с высоким содержанием меди. Обнаружено, что в процессе отжигов до 1000 °C включительно покрытия при незначительном (около 20 %) снижении сохраняют высокую (около 30 ГПа) твёрдость при увеличении на 30-50 % размеров нанокристаллов и фазовых превращениях, связанных с выделением наноразмерных частиц твёрдого раствора медь-никель, тетрагонального нитрида титана и, возможно, нитрида кремния. С использованием скрэтч- тестов показано, что при удовлетворительной адгезии (критические нагрузки десятки ньютонов) исследуемые покрытия имеют невысокий (0.1-0.3) коэффициент трения.

На основе полученных данных обсуждаются природа и механизмы эффектов легирования на структурно-фазовое состояние, трибомеханические свойства покрытий и их термостабильность.

ГАЗОФАЗНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.Л. Гончаров, Н.В. Рожанский, В.В.Душик

Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, г.Москва, e-mail: lakhotkin@ipc.rssi.ru

Интерес к проблеме упрочнения изделий точного машиностроения всегда находится в центре внимания исследователей. Это обусловлено серьезными недостатками существующих газотермических технологий (HVOF или D-Gun). Эти технологии позволяют осаждать только толстые покрытия (выше 45 мкм), состоящих из твердых частиц карбида вольфрама микронного размера с мягкой связкой (обычно никель). Во вторых, слой покрытия необходимо механически обрабатывать, чтобы получить требуемую толщину и чистоту поверхности. В третьих, газотермические методы не позволяют наносить покрытия на изделия сложной формы, например во внутрь цилиндров.

В докладе представлена новая нанотехнология осаждения твердых коррозионно-стойких карбидовольфрамовых покрытий конструкционного назначения, которая свободна от перечисленных выше недостатков. В работе рассмотрены основные принципы формирования твердых карбидовольфрамовых покрытий из газовой фазы, представляющие нанотехнологическую сборку по принципу «снизу-вверх». Представлены три новых класса твердых покрытий: наноструктурные карбиды вольфрама с 1D-структурой, многослойные покрытия с 2D-структурой и нанокомпозитные покрытия с 3D-структурой.

Первый класс – особотвердые карбиды $WC_{гекс}$, $WC_{(1-X)}$, W_2C, W_3C, $W_{12}C$ и их смеси с размером субзерен 2-20 нм. Разработанный метод позволяет целенаправленно синтезировать тот или иной карбид по единой методике в зависимости от соотношения реагентов при температуре подложки 370-550 ^{0}C и давлении 1-10 кПа. Толщина карбидных слоев – до 24 мкм, а микротвердость – 25-42 ГПа. Показано, что абразивная стойкость карбидов, например W_2C, почти в два раза выше, чем стойкость твердого сплава ВК-6.

Другие классы ориентированы на способы существенного повышения трещиностойкости карбидовольфрамовых покрытий. Например, второй класс содержит покрытия из чередующихся слоев чистого вольфрама и твердых карбидов. Нанокомпозитные покрытия третьего класса состоят из матрицы металлического вольфрама с карбидными включениями. Карбидные частицы имеют размер 2-5 нм и обладают практически теоретической прочностью. Путем регулирования размера карбидных частиц и субзерен вольфрама можно плавно изменять микротвердость в диапазоне 10-21 ГПа, толщину покрытия (до 100 мкм) и трещиностойкость. Физико-химический механизм конструирования бимодальных наноструктур, отвечающих за хорошую ударостойкость и износостойкость покрытий при экстремальных условиях эксплуатации, будет представлен в работе. В докладе обсуждаются возможные области применения разработанных износо - эрозионно - и коррозионно-стойких покрытий в нефтегазовой, химической, добывающей, целлюлозно-бумажной отрасли и других сферах современного точного машиностроения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-08-00192.

ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ КОНТАКТНОГО РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

М.М. Хрущов

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, michel_x@mail.ru

В работе рассмотрено влияние тонкой атомной структуры структурно-неоднородных материалов на процесс их износа. Дан анализ экспериментальных данных, природы и возможных механизмов поверхностного разрушения.

Так, для покрытий хрома, нанесенных реактивным электронно-плазменным напылением (ЭПН) хрома в кислородосодержащих активных атмосферах, была обнаружена линейная зависимость износостойкости от параметров их тонкой атомной структуры. Предложенная структурная модель, объясняет линейный характер этой зависимости особенностями микромеханизма контактного разрушения, носящего преимущественно межзеренный характер. Показано, что иной механизм разрушения, когда отдельные зерна покрытия разрушаются хрупко, должен приводить к отличной от линейной зависимости износостойкости от размера зерна. Получены косвенные подтверждения предложенной модели разрушения ЭПН покрытий, связанные с возникновением в них под действием растягивающих нагрузок межкристаллитных («межколонных») трещин.

Данные по зависимости износостойкости от размера зерна в покрытиях и объемных материалах указывают, что ее различный характер, может быть обусловлен, в частности, технологией получения.

Проанализированы вероятные механизмы изнашивания структурно-неоднородных и наноструктурированных материалов с различными уровнями структурной неоднородности. Высказано предположение о возможности нескольких механизмов изнашивания, каждый из которых будет преобладающим в своем характерном диапазоне размеров зерен и величины межзеренных связей.

В связи с этим рассмотрена совокупность экспериментальных и структурных факторов, способных повлиять на суммарную величину износостойкости структурно-неоднородного материала:

«размерные» эффекты, связанные с размером абразивных зерен и характерных элементов микроструктуры;

возможное наличие границ раздела в материале и зёрнограничных областей, обладающих повышенной дефектностью;

особенности структуры конкретных материалов на мезо- и микроскопическом и наноуровне;

влияние отличия механических свойств, таких как твёрдость и трещиностойкость, различных структурных составляющих на скорость их деформации, разрушения и изнашивания при взаимодействии с частицами абразива или контртелом.

Обсуждается возможность использования для описания изнашивания структурно-неоднородных, в том числе наноструктурированных, материалов ряда моделей, предложенных для описания прочностных характеристик и разрушения микро- и нанокомпозитных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 08-08-00257-а и 11-08-00802-а).

ФОРМИРОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ В РАЗРЯДЕ ТИПА ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

В.И. Крауз, Л.Н. Химченко, В.П. Виноградов, В.В. Мялтон, Ю.В. Виноградова, В.М. Гуреев, В.С. Койдан, В.П. Смирнов [1]

Российский Научный Центр «Курчатовский институт», г.Москва
krauz@nfi.kiae.ru
[1] *Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, г. Москва*

Данная работа посвящена разработке новых технологий, связанных с нанесением на материалы нанопленок с целью придания им новых уникальных свойств. В последнее время достаточно активно развиваются работы по нанесению нанопокрытий с помощью плазмофокусного разряда [1]. Основным подходом получения наноструктур в этих устройствах является распыление материала анода электронным пучком, образующимся непосредственно в пинче, с последующим осаждением распыленного вещества на специально подготовленных подложках. Эксперименты с пылевыми добавками, выполненные в последнее время в РНЦ «Курчатовский институт» [2], продемонстрировали возможность альтернативного подхода к образованию наноструктур [3].

Эксперименты выполнены на установке плазменный фокус ПФ-3 – плазменном фокусе с плоской геометрией электродов (W~ 300 кДж и I ~ 2 МА, рабочий газ неон, аргон, P= 1.5 Торр). В этих экспериментах на оси разрядной системы вблизи анода формировалось облако из мелкодисперсной (~ 10 мкм) пыли оксида алюминия. Под воздействием излучения сжимающейся плазменной оболочки возможна эффективная трансформация вещества пыли в пар с последующим вовлечением его в процесс пинчевания. После распада пинча плазма расширяется с тепловой скоростью. Материал пыли, инжектированный в плазменный фокус, оседает на коллекторы в виде фрактальных частиц или нанокластеров, самоорганизованных в структуры различного типа. Такие структуры имеют очень развитую поверхность, что крайне важно для различных технологических применений. Высокая температура, достигаемая в пинче, обеспечивает большую скорость разлета и, соответственно, хорошую адгезию покрытия с подложкой. Так как энергия наносимых частиц определяется температурой и плотностью пинчевой плазмы, параметры наноструктурных покрытий можно регулировать, изменяя параметры разряда (разрядный ток, давление и вид газа, заполняющего вакуумную камеру) и порошковой мишени (диаметр мишени, размер и состав частиц). Получены режимы, для которых характерно образование сильно локализованных структур, вдоль которых происходит упорядочивание наночастиц определенных размеров.

Литература

1.T.Zhang et al., J. Phys.D: Appl.Phys. 39, (2006), 2212.

2.В.П.Виноградов, М.А.Каракин, В.И.Крауз и др., Физика плазмы, 2006, т.32, №8, стр.699.

3.Виноградов В.П., Крауз В.И., Мялтон В.В., Смирнов В.П., Химченко Л.Н., Способ нанесения нанопокрытий и устройство для его осуществления, патент № 2371379, Бюллетень Роспатента «Изобретения. Полезные модели», № 30 (27.10.2009 г.).

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЛЕНТ ИЗ СПЛАВА NbTi И СОЕДИНЕНИЯ Nb_3Sn

В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.Н. Зверев

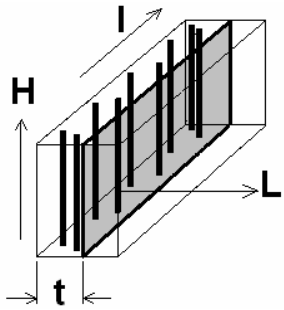
Институт физики твёрдого тела РАН, г. Черноголовка, korzhov@issp.ac.ru

Исследовали многослойные композитные ленты со слоями наноразмерной толщины из деформируемого сплава NbTi и соединения Nb_3Sn.

Ленты получали 3-этапной прокаткой многослойных пакетов. Каждый этап включал сборку пакетов, их вакуумную прокатку, в результате которой происходила сварка, и прокатку полученной монолитной заготовки при комнатной температуре до ленты тонкого сечения. Нередко перед прокаткой в вакууме пакеты подвергались ещё и диффузионной сварке под давлением. На 1-м этапе пакеты собирались из чередующихся фольг Nb и Ti или Nb и NbTi-сплава, в случае лент из NbTi, и Nb и Cu, в случае лент из Nb_3Sn. На 2-м этапе пакеты собирались из определённого числа многослойных фольг после 1-го этапа. На 3-м этапе пакеты собирались из фольг после 2-го этапа. Для получения лент из Nb_3Sn многослойные фольги, полученные после 2-го этапа, чередовались с фольгами из 12%-й Sn-бронзы. В обоих случаях пакеты оборачивались одним слоем отожжённой Cu-фольги. В итоге этот слой позволял создавать надёжные токовые и потенциальные контакты и служил стабилизирующем покрытием, если образец ленты при измерениях критического тока переходил в нормальное состояние.

В случае Nb_3Sn таким способом вначале получался композит Cu[Cu12Sn/(Cu/Nb)], служащий исходным материалом для получения путём контролируемой термической обработки многослойной ленты на основе Nb_3Sn. Объёмное соотношение ниобия и олова в этом композите подбиралось таким, чтобы они наиболее полно превратились в Nb_3Sn. Для этого отношение $t_{Nb}N_{Nb}/t_{CuSn}N_{CuSn}$ = 0,288 (t и N – толщина и число ниобиевых и бронзовых слоёв соответственно).

Ожидалось, что при параллельной ориентации магнитного поля H и плоскости прокатки ленты (рис. 1) закрепление сверхпроводящих вихрей в сверхпроводнике (на рисунке они показаны вертикальными отрезками) будет происходить, в основном, на межслойных границах NbTi-Nb и Nb_3Sn-Cu(Sn) (на рисунке окрашена в тёмный цвет).



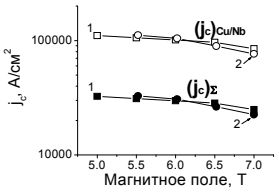


Рис. 1. Схематическое изображение расположения вихрей в слое сверхпроводника толщиной t: H – магнитное поле; I – ток; L – сила Лоренца.

Рис. 2. Зависимости $(j_c)_{\Sigma}$ и $(j_c)_{CuNb}$ ленты из Nb_3Sn после отжига при 600°C в течение 265 *ч* от магнитного поля H для перпендикулярной (1) и параллельной (2) ориентациях H и плоскости прокатки

На рис. 2 показаны характерные экспериментальные зависимости критических плотностей тока ленты из Nb_3Sn $(j_c)_{\Sigma}$, рассчитанной на всё сечение проводника, и $(j_c)_{CuNb}$, рассчитанной на площадь, которую занимали многослойные слои Cu/Nb. Обсуждается различное поведение лент NbTi и Nb_3Sn.

МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНОГРАДИЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

О.Д. Вольпян[1], А. И. Кузьмичёв[2], Ю. А. Обод [3], П. П. Яковлев[1]

[1]Научно-исследовательский институт "Полюс" им. М.Ф. Стельмаха", г.Москва. polus813isd@rambler.ru
[2]Киевский политехнический институт, Украина, г. Киев A.Kuzmichev@edd.ntu-kpi.kiev.ua
[3]ООО «Фотрон-Авто», г. Москва

Одним из направлений в технологии наноматериалов является получение градиентных покрытий с плавно изменяемым составом и/или структурой. Изменения свойств материала, осуществляемые в нем на длине r< 100 нм, относят к наноградиентным. Наноградиентные покрытия уже изготавливаются для нужд машиностроения с помощью серийного оборудования. Известно, что они обладают улучшенными функциональными характеристиками. Наноградиентные покрытия интересны и для оптики, с их помощью предполагается создание новых эффективных оптических элементов и приборов. Оптические покрытия могут отличаться размерностью градиента: 0D, $1D_z$, $2D_{x,y}$, $3D_{x,y,z}$. При этом покрытие с градиентом по толщине ($1D_z$) представляет собой композитный слой – как правило, твёрдый раствор одного вещества в другом – с изменением «концентрации раствора» по нормали к слою вдоль оптической оси, создавая $1D_z$-градиент концентрации ($1D_z$grad$c$). Этот $1D_z$-градиент в свою очередь определяет $1D_z$-градиент показателя преломления ($1D_z$-grad$n$) и/или $1D_z$-градиент коэффициента поглощения ($1D_z$-grad$k$), и/или $1D_z$-градиент коэффициента рассеяния ($1D_z$-gradρ). Эти три градиента полностью определяют оптические характеристики покрытия.

Для изготовления механических наноградиентных покрытий применяют вакуумно-дуговое испарение, но для получения оптических покрытий высокого качества предпочтительным является реакционное магнетронное распыление, которое нами было адаптировано к технологии нанесения субволнового $1D_z$-наноградиентного просветляющего покрытия. С этой целью была разработана автоматизированная установка с компьютерным управлением, реализующая режим среднечастотного импульсного мультикатодного магнетронного распыления. Установка обеспечивает стабильность и воспроизводимость технологического процесса осаждения окислов и фторидов в реакционной газовой среде, эффективную энергетическую активацию синтеза материала покрытия без дополнительного нагрева подложек, высокую плотность и минимальную шероховатость покрытий с минимальными оптическими потерями. В установке реализована индивидуальная технология изготовления покрытия с оптическим мониторингом покрытия *in situ* по толщине и спектральным характеристикам. Изготовляемые наноградиентные покрытия имеют отличные оптические характеристики при меньшей толщине, чем обычные многослойные интерференционные покрытия, и высокую стойкость к внешним климатическим, радиационным и механическим воздействиям. Разработано программное обеспечение для производственного дизайна оптических покрытий, результаты расчётов хорошо совпадают с экспериментом.

ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫЙ ПЛЁНОЧНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ Fe-ZrN: ПОЛУЧЕНИЕ- СТРУКТУРА - СВОЙСТВА

Е.Н. Шефтель, О.А. Банных

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, sheftel@imet.ac.ru

Разработка новых пленочных супермагнитомягких материалов с высокой индукцией насыщения определяет успех создания перспективных миниатюрных электронных устройств с высокой чувствительностью к слабым магнитным полям. Возможность получить высокоиндукционный плёночный материал с новым уровнем эксплуатационных характеристик была показана на плёнках сплавов систем Fe-Me-X (X =C, N, O и Me = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta), полученных методом магнетронного напыления. Применительно к системе Fe-Zr-N было показано [1], что в результате отжига в плёнках формируется композитного типа структура, представленная наноразмерными кристаллитами ферромагнитной фазы на основе a-Fe и расположенными на их границах наноразмерными частицами немагнитных тугоплавких нитридов ZrN. При такой структуре плёнки обладают уникальным сочетанием высокой индукции насыщения (B_S =1,7-1,9T) и супермагнитомягких свойств (H_C =0,05-1Э).

В докладе рассмотрены результаты исследований влияния химического состава плёнок Fe-Zr-N, полученных методом магнетронного напыления, и режимов последующего отжига на фазовый состав, параметры нанокристаллической структуры, уровень макронапряжений, фундаментальные магнитные параметры* и микромагнитную структуру* плёнок. Представлены результаты исследования влияния химического состава на величину магнитострикции. Оценивается роль указанных характеристик в формировании величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения исследованных плёнок. Оценка механических свойств исследованных плёнок методом наноидентирования показала, что при формировании композитного типа структуры в плёнках “работает” механизм дисперсного упрочнения.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ 08-03-00104а, Президента РФ НШ-7075.2010.3

* Совместно с Комогорцевым С.В.

1. Шефтель Е.Н., Материаловедение 2009, №4, С.10-17

(Inorganic Materials: Applied Research, 2010, Vol. 1, No. 1, pp. 17–24. © Pleiades Publishing, Ltd., 2010).

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

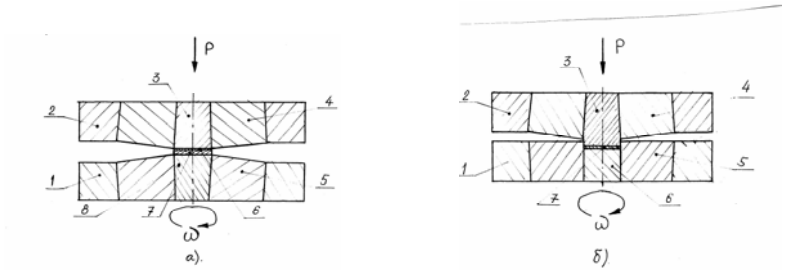
Н.И. Носкова, Р.В. Чурбаев, Н.Ф.Вильданова

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
noskova@imp.uran.ru

В работе разработана нанотехнология получения композитных нанокристаллических (н) сплавов нAL-нSiC$_2$, и нAL-нSi. Комплексными методами для получения композитов оказались: совмещение метода приготовления порошков металлической основы композита с наноразмерным порошком кремния и метода интенсивной пластической деформации сдвигом под высоким давлением (механоактивационного метода). Кроме этого, использованы тонкие слои металлической основы композита с прокладками из нанотрубок кремния и последующей интенсивной деформации сдвигом под высоким давлением. Изучение структуры полученных нанокристаллических композитов сделано методами световой и электронной просвечивающей микроскопии. Данные, полученные при измерении микротвердости, обнаружили увеличение уровня микротвердости нанокристаллического композита Al-Si по сравнению с нанокристаллическим алюминием до трех раз: в алюминии H=0,48 ГПа, в композите H=1,5ГПа. В нанокристаллических композитах сплавов алюминия (Al-1Hf-0,2Nb-0,2Sn)-Si и

(Al-0,5Ce-0,5Re-0,1 вес.% Zr)-Si увеличение уровня микротвердости оказалось различным между собой (H = 1,9 ГПа в композите сплава с Hf и H = 2,6 ГПа в композите сплава с Ce). Микротвердость в нанокристаллическом состоянии этих сплавов не превышает H = 1,8 ГПа. Эффект различного прироста величины микротвердости в исследованных композитных сплавах объяснен различным влиянием малых примесей на зернограничную диффузию кремния в нанокристаллическом состоянии композитов.

Впервые предложено использовать полученные комрозиты для создания высокопрочных покрытий. На рисунке показана схема получения покрытия.



а -1,2-обоймы из незакаленной стали; 3,8 – бойки из твердого сплава, 4,5-обоймы из сплава ВК-8; 6- сплав на основе алюминия; 7- порошок наноразмерного кремния.

Последовательно накладывались на поверхность торца стержня (рис. позиция «б») и полученный компакт снова подвергали деформации в наковальнях Бриджмена. Для объемного образца в качестве основы использовался алюминиевый сплав, деформированный равноканальным угловым прессованием с последующей прокаткой и созданием композита, который наносился на поверхность образца в качестве покрытия в условиях сдвига под высоким давлением (5 ГПа).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ AuNi И AuCo

А.В. Панин[1], А.Р. Шугуров[1], А.И. Козельская[1], О.М. Кретова[1], Е.В. Шестериков[2], А.О. Лязгин[2]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
[2]Научно-производственная фирма "Микран", г. Томск
[3]Томский политехнический университет, г. Томск
pav@ispms.tsc.ru

Долговременные параметры современных коаксиальных радиочастотных соединителей в значительной степени определяются составом и свойствами покрытий наружных и внутренних проводников. Наряду с низким контактным сопротивлением, высокой коррозионной и температурной стойкостью, хорошей паяемостью, экологичностью и др., важной характеристикой металлических покрытий является их высокая износоустойчивость, поскольку надежность технических характеристик соединителей в процессе эксплуатации напрямую связана с процессами трения и износа. В настоящее время в СВЧ электронике широко используются гальванические покрытия на основе сплавов AuNi и AuCo. Добавление никеля и кобальта позволяет повысить твердость и износостойкость данных покрытий по сравнению с чистым золотом, однако их трибологические свойства существенно зависят от структуры покрытия, материала и толщины промежуточного подслоя между покрытием и подложкой и др.

В данной работе экспериментально изучено влияние параметров осаждения, материала промежуточного подслоя (Ni и NiB), а также химического состава и толщины наноструктурных гальванических покрытий AuNi и AuCo на морфологию их поверхности, механические свойства и величину внутренних напряжений. Показано, в зависимости от условий осаждения покрытия характеризуется либо однородной зеренной структурой со средним размером зерна 50-70 нм, либо наличием крупных агломератов с латеральными размерами 3-5 мкм. С помощью лазерного сканирования установлено, что в многослойных металлических покрытиях развиваются растягивающие напряжения, величина которых составляет от 70 до 115 МПа.

Методами скретч-тестирования и атомно-силовой микроскопии исследованы процессы деформации и разрушения гальванических покрытий AuNi и AuCo при царапании с различной нагрузкой. Показано, что скретч-тестирование при малых нагрузках может использоваться для исследования механизмов абразивного износа металлических покрытий. Установлено, что развитый рельеф поверхности, обусловленный формированием агломератов зерен, обеспечивает более высокую износостойкость по сравнению с гладкой поверхностью, за счет диссипации упругой энергии контактного взаимодействия индентора с поверхностью образца.

Изучено влияние структуры и фазового состава покрытий AuNi и AuCo на их износостойкость в режиме сухого трения стальным контртелом в диапазоне скоростей скольжения от 0,38 до 0,57 м/с. Методами латерально-силовой микроскопии и энергодисперсионного микроанализа показано, что интенсивность изнашивания коррелирует с количеством элементов стального контртела, образовавшихся на поверхности дорожки трения в результате процессов переноса.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫХ ПУЧКОВ C_{60}

А.Т. Пугачев, В.Е. Пуха, А.С. Вус, А.Н. Дроздов

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина,
pugachov@kpi.kharkov.ua

Возможность управления структурой и, следовательно, свойствами углеродных материалов обеспечивают к ним устойчивый научный и прикладной интерес. Новые возможности создания уникальных структур появляются при использовании молекулярно-ионных пучков фуллеренов [1-2].

В данной работе представлены результаты исследования закономерностей формирования структуры пленок при осаждении в вакууме масс - сепарированного пучка ионов C_{60} с энергией от 0 до 8 keV при температурах подложки RT - 600 °C. Пленки осаждались при нормальном падении ионного пучка и под углами 30°, 45° и 60° между нормалью к поверхности подложки и пучком. Структура пленок исследовалась электронно-оптическими методами, соотношение sp^2 и sp^3 связей оценивалось из спектров комбинационного рассеяния. Электрическое сопротивление пленок измерялось двухзондовым методом. Величина механических напряжений в пленках определялась по изгибу подложки. Нанотвердость и модуль Юнга определялись методом наноиндентирования.

Показано, что при энергиях пучка меньше 100 eV возможно формирование текстурированных фуллеритовых пленок, состоящих из неразрушенных молекул фуллерена. При энергии молекул выше 1 keV происходит полное разрушение молекул. Установлено, что повышение температуры подложки в этом диапазоне энергий осаждаемых ионов C_{60} приводит к последовательному переходу структуры пленок от алмазоподобной (DLC) к нанокомпозитной (НК) и нанографитовой (НГ). НК пленки состоят из областей с характерным размером 1-2 нм состоящих из базовых плоскостей графита окруженных DLC структурой. При нормальном падении ионного пучка в НК и НГ пленках наблюдается преимущественная ориентация базовых плоскостей графита перпендикулярно поверхности подложки. Изменение угла падения ионного пучка приводит к появлению еще одного выделенного направления при росте пленки - ось [002] связана с плоскостью, в которой наклонен пучок.

Исследования напряженного состояния сформированных покрытий показали, что в НК пленках с твердостью 50 GPa и электрической проводимостью 10^2 S cm^{-1} уровень напряжений сжатия не превышает 2 GPa.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1.Pukha V.E., Stetsenko A. N., Dub S.N., and Lee J.K. Nanocrystalline Diamond Thin Films Deposited from C60 Monoenergetic Fullerene Ion Beam // J. of Nanosci. Nanotechnol. 2007. V.7, pp.1370-1376.

2.Gaber H., Busmann H.-G., Hiss R. et al. Carbon Films of Amorphous and Oriented Graphitic Structure from Fullerene Ion Beam Deposition //J. Phys. Chem. 1993. V.97, pp. 8244-8249.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ВОДОРОДУ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Ф.Н.Путилин, А.Н.Шатохин, М.Н.Румянцева, А.М. Гаськов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, shatokhin@laser.chem.msu.ru

Полупроводниковые оксиды металлов (SnO_2, ZnO, In_2O_3, WO_3) наряду со многими уникальными оптоэлектронными свойствами характеризуются высокой реакционной способностью поверхности, обладают каталитической активностью и высокой чувствительностью электрофизических свойств к составу газовой фазы. С этим связано их использование в качестве активных элементов газовых сенсоров и других устройств газового контроля. Для улучшения сенсорных характеристик применяется легирование полупроводниковых оксидов благородными металлами, при этом функциональные свойства материала существенно зависят от характера распределения легирующих добавок между объемом и поверхностью оксида.

Целью работы является лазерный синтез высокочувствительных пленочных материалов на основе диоксида олова и исследование влияния структуры, состава и энергетических параметров плазмы металлов на электрофизические характеристики, определяющие сенсорные свойства пленок.

Синтез пленок проводился на экспериментальной установке, основными устройствами которой являются импульсный Kr-F лазер, генерирующий на длине волны 248 нм, оптическая система, фокусирующая излучение на поверхность металлических (Sn, Pd, Pt, Cu) мишеней, расположенных в вакуумной камере (10^{-3}Па). Для управления структурой и зарядовым составом лазерной плазмы использовались помещенные вне зоны разлета плазмы пластины электростатической диафрагмы, потенциал которых во время плазменного импульса поддерживался постоянным (U_d=0; $\pm$ 50В) относительно заземленной мишени. Синтез проводился в три стадии. На первой, металлические пленки олова осаждались на диэлектрические подложки методом лазерной абляции в вакууме из квазинейтральной плазмы (U_d=0). На второй, производилось лазерно-стимулированное окисление полученных пленок на воздухе. На третьей, пленки легировались лазерной плазмой металлов (M: Pd, Pt, Cu) с разными поверхностными концентрациями, интенсивностями лазерного излучения на мишенях и потенциалами диафрагмы.

Сенсорные свойства пленок SnO_2, SnO_2(M) по отношению к водороду изучались методом измерения электропроводности в кювете, позволяющей контролировать состав газовой среды и температуру подложек. Измерения электропроводности проводились двухконтактным методом в режиме стабилизированного напряжения в газовых потоках эталонных смесей водорода с воздухом.

Максимальную газочувствительность к 2000 ppm H_2 в воздухе (S~3000), существенно превосходящую чувствительность промышленно выпускаемых сенсоров [1], показывают тонкие пленки SnO_2(Pt), поверхностно легированные 200 плазменными импульсами Pt при U_d=+50В и интенсивности излучения на мишени 25Дж/см^2.

[1] Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Рыжиков А.С., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Сенсор, Т.3-4 (2003), с.38-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЯ ЗОЛОТА НА СЛЮДЕ

Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов

Тверской государственный университет, г. Тверь
nsdobnyakov@mail.ru

Наноразмерные по толщине пленки различных материалов находят широкое применение во всех направлениях нанотехнологии. Особый интерес представляют собой наноразмерные пленки с фрактальной структурой, получаемые в условиях самоорганизации, далеких от равновесных. Свойства таких пленок, как оптические, так и электрофизические, существенно отличаются от их обычных наноразмерных аналогов. Необходимо отметить существующую зависимость между морфологией получаемых пленок и особенностями технологических режимов их получения, что открывает определенные перспективы в направлении получения пленок с заранее заданными свойствами. Микроскопический анализ поверхности, полученной в результате протекания неравновесных физико-химических процессов, показывает, что для целого ряда макроскопических систем основным структурообразующим элементом является фрактальный кластер – объект дробной размерности [1].

В нашей работе на нанотехнологическом комплексе «УМКА-02G» были получены 3-d изображения нанопокрытий золота на диэлектрической подложке (слюде) (см. рис. 1). Анализ рельефа нанопокрытия золота позволяет сопоставлять данные о режиме вакуумного напыления (плотности пучка, времени напыления и др.), а также рельефе поверхности можно разработать технологии по «выращиванию» поверхности с заданной наноструктурой. Отметим также, что при исследовании поверхности образцов важными факторами, влияющими как на толщину получаемых пленок (увеличивается скорость роста и слияния островковых пленок), плотность структуры, так и на физические свойства пленок являются скорость осаждения наночастиц на диэлектрическую подложку и температура подложки.

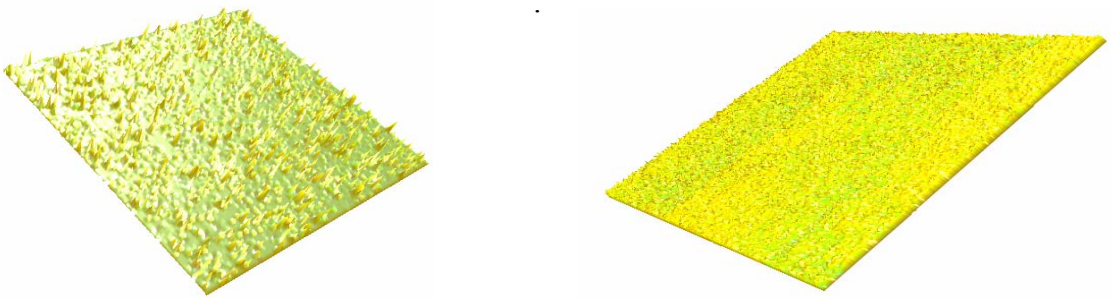


Рис. 1. 3-d изображения нанопленок золота на диэлектрической подложке (слюде), полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа в режиме СТМ: правый рисунок (0,5 мкм×0,5 мкм) – покрытие с ярко выраженным рельефом, левый рисунок – рельеф типа «плато» (2,3 мкм×2,3 мкм).

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

1.Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 156 с.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ-АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ HIGH-*K* ДИЭЛЕКТРИКОВ

Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, М.С. Лебедев, В.Н. Кичай, В.О. Борисов

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск

smirn@niic.nsc.ru

Хотя диоксид гафния (HfO_2) удовлетворяет большинству критериев “high-k” диэлектрика, он имеет существенный недостаток, состоящий в предрасположенности этого материала к кристаллизации.

Применение трехкомпонентных оксидных систем на основе оксида гафния может обеспечить новые функции или смягчить недостатки монооксидов, так как системы псевдобинарных твердых растворов оксидов являются более гибкими, что позволяет варьировать в широких пределах их химический, фазовый состав , структуру и, следовательно, физические и электрофизические свойства.

В докладе приводятся результаты исследования химического, фазового состава структуры, физических свойств трехкомпонентных оксидных слоев, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих бета-дикетонатных комплексов металлов. Характеризация пленок осуществлялась методами энергодисперсионной, рентгенфотоэлектронной, ИК, КР-спектроскопии, рентгенофазового анализа (с использованием синхротронного излучения), атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии.

HfO_2 с аморфным оксидом алюминия образует устойчивые при высоких температурах аморфные пленки. С увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается уменьшение размеров зерен HfO_2: при 10 ат. % Al пленка становится рентгеноаморфной (РФА). С увеличением атомного соотношения [Al]/[Hf] увеличивается разница энергии связи O*1s* и Hf$4f_{7/2}$ (параметр Δ), указывающая на химическое взаимодействие между оксидами в процессе синтеза пленки (РФЭС) с образованием псевдобинарных твердых растворов. Основными дефектными состояниями таких пленок являются F центры (нейтральные, однократно и двукратно заряженные вакансии кислорода). В структурах $HfO_2/Al_2O_3/Si$ токи утечки снижаются до уровня $j=10^{-6}\div10^{-8}$ А/см^2 по сравнению со структурами HfO_2/Si.

Твердые растворы HfO_2 с редкими и редкоземельными металлами являются более гибкими системами, что позволяет варьировать в широких пределах их химический, фазовый состав и структуру. Так, внедрение в HfO_2 более 10 ат.% Sc модифицирует его моноклинную структуру в кубическую , что приводит к значительному увеличению (>20) диэлектрической константы по сравнению с моноклинной модификацией HfO_2 (16).

Литература:

1. 1.T.P.Smirnova, L.V.Yakovkina, S.A.Beloshapkin, et.all J.Phys.Chem.Sol. 71(2010)836-840

2.Tamara P. Smirnova, Mikhail S. Lebedev, et.all Chem.Vap.Deposition. 16 (2010) 185-190

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТОПОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ОЛОВА

С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Ухов[1]

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск
sp-box@yandex.ru, [1] НТЦ «Белмикросистемы», УП «Завод полупроводниковых приборов», Беларусь

Сульфид олова (SnS) в виде тонких поликристаллических пленок, благодаря оптическим и электрическим свойствам, представляет интерес для оптоэлектроники. В настоящее время SnS, ввиду своей нетоксичности и низкой стоимости компонентов, рассматривается в качестве перспективного поглощающего материала для солнечных элементов. В связи с этим, актуальной задачей является исследование микроструктуры тонких пленок сульфида олова в зависимости от условий их получения.

В настоящей работе исследуются кристаллическая структура, элементный состав и топология пленок в зависимости от материала подложки (чистое стекло и стекло с подслоем молибдена) и температуры подложки при напылении методом «горячей стенки».

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Siemens D-5000 на излучении CuK_α (λ = 1.5418 Å). Элементный состав пленок исследовался методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) с использованием микрозонда Perkin Elmer Physical Electronics model 590. Топология пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме с использованием атомно-силового микроскопа NT-206.

Согласно результатам РФА и ОЭС, пленки, полученные в интервале температур подложки 280–350 °С являлись однофазными с параметрами элементарной ячейки, соответствующими стандартам, и имели близкий к стехиометрии элементный состав. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР), определенный по ширине пиков на рентгенограммах, увеличивался с ростом температуры подложки и составил от 35 до 60 нм для пленок на стекле и от 65 до 110 нм для пленок на молибденовом подслое.

Шероховатость пленок является одним из ключевых факторов при создании *p-n*-переходов и гетероструктур и определяет адгезию, контактное сопротивление слоев и т.д. Для определения средней шероховатости и размера кристаллитов были получены АСМ-снимки размерами от 5x5 мкм до 20x20 мкм. Средняя шероховатость пленок увеличивалась с ростом температуры подложки и составляла от 50 до 65 нм для пленок на стекле и от 40 до 100 нм для пленок на молибдене. Установлено, что все пленки образованы плотно сцепленными кристаллитами вытянутой формы. Поперечный размер кристаллитов оставался постоянным и равным 300–500 нм. Продольные размеры увеличивались с ростом температуры подложки от 500 до 1000–1500 нм.

Как показали результаты исследований, влияние материала подложки выразилось в увеличении средней шероховатости и размеров ОКР для пленок SnS на подложках с молибденовым подслоем по сравнению с пленками на стекле. Высокая шероховатость пленок ведет к увеличению их поглощающей способности, что должно улучшить оптические характеристики и эффективность оптоэлектронных приборов, использующих данный материал.

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N

Е.Н.Шефтель[1] , Е.В. Бобылев[1], М.И. Петржик[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, г.Москва*
evgeney-bob@yandex.ru
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, petrzhik@shs.misis.ru*

Пленки сплавов системы Fe-Zr-N со структурой нанокомпозита Fe-ZrN могут обладать уникальными сочетанием высокой индукции насыщения и низкой коэрцитивной силы, что делает их перспективными для применения, в частности, для изготовления магнитных сердечников головок, работающих в устройствах высокоплотной магнитной записи и хранения информации [1]. В связи с миниатюризацией таких устройств растут требования к износостойкости материала сердечника головки.

В данной работе методом наноиндентирования (в соответствии с международными стандартами ISO 14577 и ASTM E2546-07) [2] были исследованы нанотвердость, модуль Юнга, величина упругого восстановления и твердость по Виккерсу пленок FeZrN. Отношение нанотвердости к модулю Юнга позволяет судить об износостойкости материала и его поведении при пластической деформации, величина упругого восстановления характеризует пластичность, а значения твердости по Виккерсу позволяют сравнивать исследованный материал с объёмными материалами различных составов.

Исследования проводились на пленках различных составов: $Fe_{79}Zr_{10}N_{11}$, $Fe_{94}Zr_3N_3$ и Fe_{90}-Zr_3N_7. Исследовали две серии плёнок состава $Fe_{79}Zr_{10}N_{11}$, различающиеся толщиной (0,7мкм и 1,5мкм). Пленки составов $Fe_{94}Zr_3N_3$ и Fe_{90}-Zr_3N_7 имели толщины 1,0 мкм и 0,5 мкм соответственно. Все исследованные плёнки были получены методом высокочастотного магнетронного реактивного напыления на стеклянные подложки. С целью создания нанокомпозитной структуры, обеспечивающей требуемый уровень магнитных свойств, плёнки отжигали в течение одного часа в температурном интервале 300…750^{0}C.

Показано, что в состоянии после напыления, а также после отжига пленки характеризуются высокой твердостью (от 9 до 14 ГПа). При этом значения модуля Юнга изменяются в интервале 130 до 160 ГПа, а величина упругого восстановления составляет ~ 50%. Установлено, что плёнка состава $Fe_{90}Zr_3N_7$, отожжённая при 400^{0}C характеризуется наибольшим значением нанотвердости ~20 ГПа и твердости по Виккерсу ~ 1800 МПа. Оцененное для исследованных плёнок значение твёрдости по Виккерсу сопоставлено с таковыми для износостойкой стали и магнитомягкого сплава сендаст (система Fe-Si-Al). Полученные значения нанотвёрдости исследованных плёнок сопоставлены с известными данными для различных твердых и износостойких пленок [3]. Результаты оценки механических свойств проанализированы с учётом результатов исследования фазового состава, тонкой структуры и уровня макронапряжений исследованных плёнок.

1.Е.Н. Шефтель //Материаловедение – 2009 - №4 – стр.10-17.
2.М.И. Петржик, Е.А Левашов //Кристаллография-2007-т.52-№6-стр.1002-1010.
3.В. Штанский, Е.А. Левашов // ФТТ – 2003 – т.45 - №6 – стр.1122 - 1129

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ti-C-N И Ti-Zr-C-O-N ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.В. Бондарев , Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва, andreybondarev@ymail.com

Целью данной работы является изучение структуры и свойств покрытий Ti-C-N и Ti-Zr-C-O-N, полученных методом магнетронного распыления керамических мишеней. Мишени $TiC_{0.5}$ и $TiC_{0.5}$+xZrO_2 (x = 0, 10 и 20 вес. %) были изготовлены методом силового СВС-компактирования. Магнетронное распыление проводилось в газовой среде Ar+N_2 при парциальном давлении азота 0, 10, 15, 20 и 25%. Использовались следующие параметры осаждения покрытий: ток магнетрона 2 А, рабочее давление в вакуумной камере 0,15 Па, напряжение смещения на подложке -250 В, температура подложки 350 °С,. Покрытия осаждались на подложки из монокристаллического кремния (001) и твердого сплава WC-6%Co. Структура покрытий исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Измерение механических свойств проводилось на нанотвердомере (Nano Hardness Tester, CSM Instruments) по методу Оливера-Фарра с использованием индентора Берковича при нагрузке 4 мН. Трибологические свойства покрытий (коэффициент трения, приведенный износ) измерялись с помощью машины трения (Tribometer, CSM Instruments) по схеме "шарик-диск" при нагрузке 5 Н и линейной скорости 10 см/с. В качестве контртела использовался шарик WC-6%Co диаметром 3 мм. Изображения поперечного излома покрытий Ti-C-N и Ti-Zr-C-O-N на монокристаллическом кремнии, полученные методом СЭМ, свидетельствуют о формировании плотной однородной структуры без столбчатых зерен. По данным РФА основу покрытий составляет ГЦК фаза с размером зерен 5-80 нм и различной текстурой, зависящей от содержания азота в смеси газов. Для всех покрытий установлены зависимости механических свойств от парциально давления азота. В зависимости от состава мишени, максимальная твердость покрытий Ti-Zr-C-O-N составила 37 (x=10, Ar+15%N_2) и 40 ГПа (x=20, Ar+10%N_2). Покрытия Ti-C-N имели твердость 40 ГПа при составе газовой смеси Ar+25%N_2. Коэффициент трения полученных покрытий не превышал 0.3 на стадии установившегося режима трения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЗОНЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОСНОВОЙ

Е.С. Ващук, В.Д. Сарычев, А.Ю. Грановский, С.Н. Старовацкая, Е.А. Будовских, В.Е. Громов

Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк,
budovskih_ea@physics.sibsiu.ru

Импульсные многофазные плазменные струи, формируемые при электрическом взрыве проводников, используются для модификации структуры и свойств поверхности металлов и сплавов. При электровзрывном легировании (ЭВЛ) металлов и сплавов такие струи служат как для нагрева поверхности выше температуры плавления, так и для насыщения образующегося расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой. Диаметр зоны легирования при этом составляет 20–30 нм, а ее глубина – 20–40 мкм. Целью настоящей работы является разработка модели формирования обнаруженного экспериментально нанокристаллического подслоя на границе зоны ЭВЛ с основой металла на основе модели возникновения неустойчивости Кельвина-Гельмгольца. При постановке математической задачи полагается, что в расплаве существует двухслойное течение. Первый слой – непрерывно образующийся в процессе плазменного воздействия и плавления металла слой вязкой жидкости с постоянным коэффициентом кинематической вязкости ν, толщиной h и нулевой невозмущенной скоростью. После затвердевания он превращается в нанокристаллический подслой. Толщина вышележащего второго слоя много больше h. Его невозмущенная скорость постоянна и равна u_0. Течение в нем описывается моделью полубесконечной идеальной жидкости. Расплав имеет одинаковую по глубине плотность ρ. Силой тяжести пренебрегаем. Математическая задача включает уравнения Навье-Стокса в области $-\infty < x < \infty$, $-h < y < 0$ и уравнения Эйлера в области $-\infty < x < \infty$, $0 < y < \infty$. С учетом граничных условий получено дисперсионное уравнение для полубесконечных слоев с учетом поверхностного натяжения. Проведен параметрический анализ корней дисперсионного уравнения для определения границы неустойчивости в диапазоне длин волн 10–20 нм и относительных скоростей ~10 м/с и найдена зависимость инкремента α от λ для случая электровзрывного науглероживания технически чистого железа. Показано, что в узком диапазоне изменения λ зависимость немонотонная. Максимальное значение $\alpha_{\max}$ достигается при $\lambda_{\max}$, определяемой относительной скоростью. При $\lambda_{\max}$ =10 нм скорость течения u_0 = 10 м/с. Это значение скорости реализуется при ЭВЛ, поскольку на поверхности облучения наблюдаются закристаллизовавшиеся следы радиального течения длиной 3–5 мм. Таким образом, предложенная в настоящей работе физико-математическая модель возникновения неустойчивости Кельвина-Гельмгольца на внутренней границе зоны расплава с основой металла, адекватно отражает экспериментальные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (проекты №№ 08-02-00024-а, 10-07-00172-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П332, № 14.740.11.0693).

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ti-Al-Si_3N_4-C И Cr-Al-B ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ю.С. Погожев, А.Ю. Власова, А.В. Новиков, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН,г.Москва
pogozhev@rambler.ru, anna.u.vlasova@gmail.com, avnovikov@inbox.ru

В промышленности существует несколько групп изделий и инструмента, которые подвергаются одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего режущий инструмент, детали авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров. В условиях интенсивного износа, использование коррозионностойких сплавов малоперспективно из-за постоянного разрушения защитных поверхностных слоев малой твердости. В таких условиях когда критический износ измеряется микронами, единственный способ защиты поверхности состоит в нанесении многофункциональных покрытий, сочетающих в себе одновременно высокую твердость, жаро- и коррозионную стойкость. Для обеспечения высокого комплекса химических, механических и трибологических свойств весьма перспективным является использование многокомпонентных покрытий на основе карбидов, боридов и нитридов переходных металлов.

Новые композиционные керамические материалы на основе Ti-Al-Si_3N_4-C и Cr-Al-B были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследована макрокинетика процесса горения реакционных смесей в зависимости от химического состава и начальных условий синтеза - показано влияние состава реакционной смеси и начальной температуры процесса на такие характеристики как температура и скорость горения. Например, изменение состава реакционной смеси в сторону увеличения концентрации интерметаллидов в составе продуктов синтеза на основе карбонитрида, силицида и алюминида титана приводит к снижению температуры и скорости горения из-за изменения ведущей химической реакции, а увеличение начальной температуры процесса способствует некоторому увеличению данных характеристик. Изучены механизмы структурообразования продуктов синтеза в процессе горения реакционных смесей с использованием метода закалки фронта горения в медном клине, оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа.

Компактные образцы композиционных керамических материалов изготавливали по технологии силового СВС- компактирования. Исследованы структура и фазовый состав компактных продуктов синтеза. Проведенные комплексные исследования физико-механических свойств и жаростойкости полученных материалов показали, что они обладают невысокой удельной плотностью 3,2-4,2 г/см^3, низкой остаточной пористостью 0,5-4,0 %, твердостью по Виккерсу 7,4-10,3 ГПа, пределом прочности на изгиб 182-218 МПа и модулем упругости 385-521 ГПа. В тоже время, новые композиционные керамические материалы проявляют превосходную стойкость к высокотемпературному окислению – их скорость окисления на воздухе при температуре 1000 ^{o}C не превышает значения $7{,}8\times10^{-5}$ г/(м$^2\times$с).

СИНТЕЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР TiO_2 И ZrO_2

А.А.Синельников, С.А.Солдатенко, А.М.Возгорьков

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, rnileme@mail.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведено исследование ориентации и субструктуры пленок оксидов, образующихся при термическом оксидировании ориентированных пленок Ti и Zr

Многоориентационные эпитаксиальные тонкие (50 - 60 нм) плёнки металлов с нанокристаллической субструктурой отжигали в атмосфере воздуха в течение 5 или 30 мин при температуре 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 ^{0}C.

Отжиг образцов Ti в атмосфере воздуха при 300 ^{0}C в течение 5мин не приводил к заметным изменениям фазового состава и субструктуры плёнки. После 30 минутного отжига появляются слабые диффузные отражения , соответствующие TiO_2 (рутил). Отжиг при 400 ^{0}C в течение 30 мин увеличивает долю оксидной фазы до 80-85 %. Отсутствие двойной дифракции уже на ранней стадии формирования гетероструктуры металл-кристаллический оксид позволяет сделать вывод об объемном оксидировании Ti. Этому способствует нанокристаллическая субструктура плёнки Ti, обеспечивающая быструю диффузию кислорода по границам нанозёрен. В итоге увеличивается фронт реакции и обеспечивается внутреннее оксидирование (с границ зёрен).

В процессе оксидирования Zr первые оксидные фазы ZrO и ZrO_2(кубическая модификация) образуются при 200 ^{0}C. Полное оксидирование пленок металлов до рутила для TiO_2 и бадделеита для ZrO_2 (моноклинная модификация) завершилось при 500 ^{0}C в течение 5 мин. Оксиды вследствие хемоэпитаксии наследуют нанокристаллическую субструктуру исходных пленок. Более высокая дисперсность оксидов, чем пленок металлов, обусловлена реализацией в пределах одного зерна металлов нескольких эквивалентных ориентаций (многоориентационная хемоэпитаксия). На основе кристаллогеометрических критериев определены оптимальные ориентационные соотношения. С увеличением температуры дисперсность субструктуры оксидов понижается в результате рекристаллизации и реализуется преимущественные ориентационные соотношения:

(110),[001] TiO_2 || $(1\bar{1}02)$, $[11\bar{2}0]$ Ti и (001), [100] ZrO_2 || $(1\bar{1}02)$, $[11\bar{2}0]$ Zr.

Методом ПЭМ высокого разрешения выявлена дислокационная структура большеугловых 90-градусных границ и малоугловых границ зерен в TiO_2, определены типы граничных дислокаций, внутризеренных дислокаций в ZrO_2.

Работа выполнена в рамках проекта НЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (ГК № 02.740.11.0126) и программы «Поддержка ведущих научных школ» (НШ №.4828.2010.3)

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ФРАКТАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Е.С. Воропай, A.R. Fadaeian[1], К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин[2]

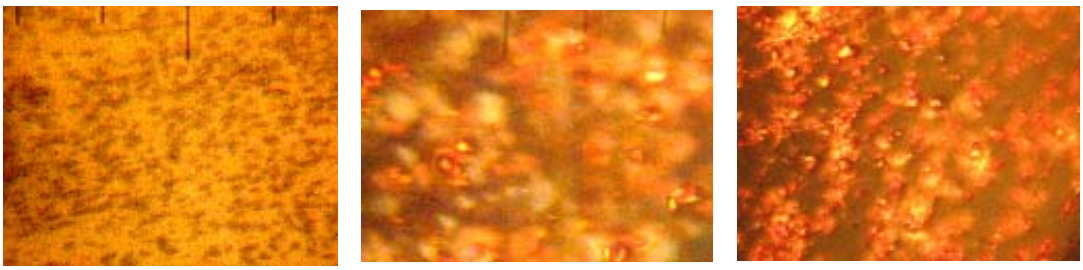
Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
[1]pcwco@rambler.ru ; [2]zajogin_an@mail.ru

Использование схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму дает возможность проводить высокочувствительный спектральный анализ, контроль концентрации возбужденных и заряженных частиц и управление составом плазмы, направляемой на подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией (от 10 до 80 мДж) и интервалом между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса $\approx$ 15 нс.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц Cu исследована при воздействии серии из 600 одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на медную мишень, установленную под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 2,5 мм при атмосферном давлении воздуха и различных энергиях и между импульсных интервалах.

Фотографии поверхности стекла с нанесенными медными покрытиями, полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 при увеличении в 150 раз, приведены на рисунке. Энергия каждого импульса излучения $\approx$ 55 мДж, а временной интервал между сдвоенными импульсами – 10 мкс.



а

б *в*

Рисунок. Изображение поверхности стекла после напыления меди на поверхность 600-ми (а) одиночными и сдвоенными лазерными импульсами на полированную (б) и матированную (в) поверхности

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению кластеров на поверхность - это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать в глубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов. Замеченные явления свидетельствуют о том, что на поверхности стекла не накапливается капельная фаза, а формируются фрактальные структуры различной размерности, вплоть до макрофракталов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ФРАКТАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ АБЛЯЦИИ ЦИНКОВОЙ МИШЕНИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай, A.R. Fadaeian[1], К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин[2]

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь
[1]pcwco@rambler.ru ; [2]zajogin_an@mail.ru

Абсолютное большинство известных методик лазерного напыления тонких пленок предполагает использование вакуумной камеры. Разрабатываемый в данной работе альтернативный подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) исходной мишени непосредственно в воздухе. Использование схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму дает возможность проводить высокочувствительный спектральный анализ, контроль концентрации возбужденных и заряженных частиц и управление составом плазмы, направляемой на подложку.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемыми энергией (от 10 до 80 мДж) и интервалом между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса $\approx$ 15 нс.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц Zn исследована при воздействии серии из 600 одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на цинковую мишень, установленную под углом 30 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 2,5 мм при атмосферном давлении воздуха и различных энергиях и между импульсных интервалах.

Фотографии поверхности стекла с нанесенными цинковыми покрытиями, полученные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 при увеличении в 150 раз, приведены на рисунке. Энергия каждого импульса излучения $\approx$ 55 мДж, а временной интервал между импульсами – 10 мкс.

а *б* *в*

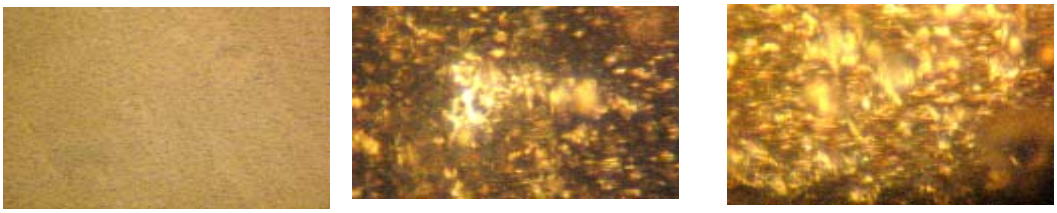


Рисунок. Изображение поверхности стекла после напыления цинка 600-ми лазерными импульсами на: а – одиночными и б - сдвоенными на полированную, в – сдвоенными на матированную поверхности

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло непосредственно в воздухе. Показано, что судьба и размер частиц Zn, напыленных на поверхность стекла, существенно зависит и от вида обработки поверхности стекла.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Si(111)/Fe/Si

А.П. Глухов[1], А.В. Кириллов[1], Е.В. Пустовалов[1], В.С. Плотников[1], А.С. Гуральник[2]

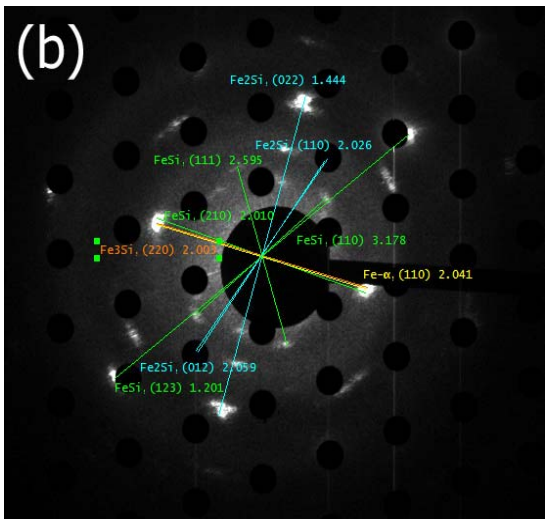
[1]*Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток*
[2] *Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, г. Владивосток,*
gluhov@lemoi.phys.dvgu.ru

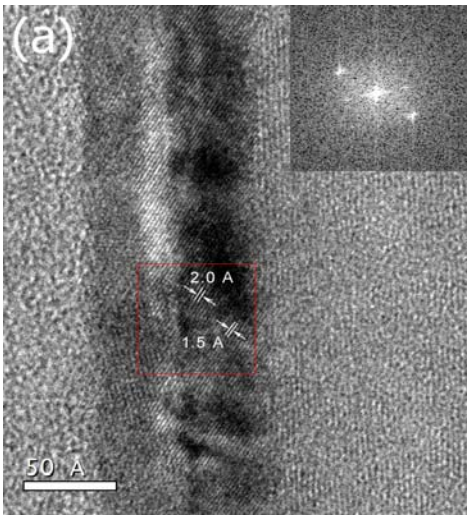
На подложку кремния (111) в сверхвысоком вакууме (10^{-10} тор) осадили 10 нм железа, затем 2 нм аморфного кремния. Микроструктуру пленки исследовали в поперечном сечении методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и дифракции электронов.

На ВРПЭМ изображении на рис. (a) можно отчетливо видеть оба слоя и кремниевую подложку. Переходный слой между Fe и кубическим Si составил 2-3 Å в толщину, тогда как перемешивание между слоями Fe и аморфного кремния происходит на всю толщину слоев. На рис. (b) изображена картина дифракции с данного участка (рефлексы от кремниевой подложки вырезаны). Согласно данным с картины дифракции в пленке при перемешивании железа и кремния образуются фазы FeSi, Fe_2Si, Fe_3Si, также есть чистое α-Fe.

Кривые намагниченности были измерены методом продольного SMOKE, с внешним магнитным полем приложенным вдоль направлений [100], [10-1]. Высокая прямоугольность кривой говорит о том, что пленка анизотропна с осью легкой намагниченности вдоль [10-1]. Из ВРПЭМ изображения следует, что пленка состоит из небольших (~1,6 нм) гранул, которые не могут иметь мультидоменную магнитную структуру, и пленка является массивом сильновзаимодействующих однодоменных плотноупакованных частиц.

Образование фазы Fe_2Si является необычным результатом. Как правило, при росте Fe на Si наблюдается слой перемешивания порядка 5 Å, не образуется фаза Fe_2Si. Возможно, образование данной фазы связано с последующим напылением слоя кремния на железо.





– ВРПЭМ изображение пленки Fe (10 нм)/ a-Si (2 нм) на кремнии;
– картина дифракции электронов с данного участка образца

ФОРМИРОВАНИЕ 2D-СТРУКТУРЫ ВАНАДИЯ (IV) НА ГРАНУЛАХ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Э. Р. Оскотская, Е. Н. Грибанов, Н. Н. Басаргин [1], О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов

Орловский государственный университет, г. Орел
gribanovEN@gmail.com,
[1] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва

Наноструктуры сформированные на поверхности твердого тела позволяют создавать новые материалы, обладающие уникальными свойствами. Интерес представляют двумерные (2D) структуры (нанопленки) на основе ванадия (IV). Это связано с возможностью их применения в качестве каталитических, сенсорных и электрохимических систем.

В настоящей работе исследован способ получения нанопленки на основе V (IV) на поверхности гранул сополимера полистирола и дивинилбензола с химически привитой функциональной комплексообразующей группой (ФКГ) 2-окси-<1-азо-1'>-2'-окси-3',5'-динитробензол и определены оптимальные условия протекания данного процесса.

Сорбцию ванадия (IV) проводили в статических условиях из раствора VOSO4 с концентрацией ионов металла 0.5 мг/мл. По данным [1] V (IV) сорбируется в форме VO(H2O)n2+, при этом металл валентно связывается с атомом фенольного кислорода ФКГ [2], а положительный заряд компенсируется противоионами из раствора. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена исходная поверхность полимерной матрицы (ПМ): показано её глобулярное строение (диаметр глобул ~ 40 ÷ 190 нм); среднеквадратичная шероховатость профиля (Rq) составляет ~ 30 нм. Анализ АСМ-изображения модифицированной ванадием (IV) поверхности сополимера показывает сглаживание рельефа (Rq ~ 5 нм) за счет образования 2D структуры. На микроуровне о формировании пленки и особенностях её морфологии говорят данные металлографического анализа. Сравнение интегральных профилей поверхности ПМ «до» и «после» образования поверхностной фазы дает возможность оценить толщину пленки (~ 20 ÷ 80 нм). Определены оптимальные условия извлечения V(IV) (pHопт. 2.6 - 4.8, время ~ 40 минут, температура 30±1°С), способствующие как интенсификации протекания процесса, так и получению нанопленки, отвечающей требованиям её целостности.

Таким образом, в работе методами атомно-силовой и металлографической микроскопии показано формирование нанопленки на основе ванадия (IV) на поверхности гранул полистирола и дивинилбензола с ФКГ. Определены характерные линейные размеры объектов рельефа ПМ «до» и «после» формирования наноструктуры. Исследованы оптимальные условия извлечения V(IV) (кислотность среды, время, температура). Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при изучении свойств двумерных объектов, так и в прикладном характере при получении новых специальных материалов.

1.Вишневская Г.П., Сафин Р. Ш., и др. Изучение состояния ионов ванадила в ионообменных смолах КУ-2, КУ-1, КБ-2 методом ЭПР. /Теоретическая и экспериментальная химия. Т. 12, №5, 1976. С. 707-713.

2.Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., и др. Теоретические и практические аспекты применения полистирол-азо-замещенных сорбентов с о,о' – диокси-азогруппировкой …. Орел.: «Картуш». 2006, 173 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР

С.А. Гришин [1], В.П. Мельников [1], С.С. Грабчиков [2], А.Л. Петюк[1], С.С. Гришин [1]

[1] *Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь*

[2] *НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь*

srbas@open.by

В докладе рассмотрена методика и лабораторная установка для исследований свойств магнитных экранов на основе пленочных наноструктур.

При проведении экспериментальных исследований образцов магнитных экранов фотоэлектронных умножителей ФЭУ (рисунок 1, б, в) использовалась лабораторная установка (рисунок 1, а) и разработанное программно-методическое обеспечение. Магнитные экраны были получены путем осаждения чередующихся слоев - железо-никелевого (NiFe) и медного (Cu) - на цилиндрические заготовки из дюрали. В состав установки входил трехкомпонентный измеритель магнитного поля, связанный с компьютером по каналу RS232, позволяющий определять распределение магнитного поля внутри и вне экранов; направляющая с мерной лентой, держатель экрана, буссоль, магнит.

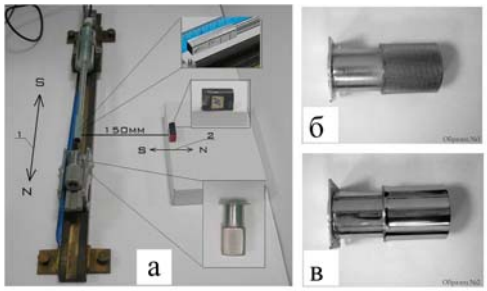


Рисунок 1 – Лабораторная установка (а) для исследования образцов магнитных экранов (б, в) на основе пленочных наноструктур

Изучалась степень экранирования в зависимости от величины внешнего магнитного поля (поля Земли или поля магнита) при различных технологиях получения экранов. Пример результатов измерений напряженности магнитного поля внутри экрана вдоль его оси показан на рисунке 2.

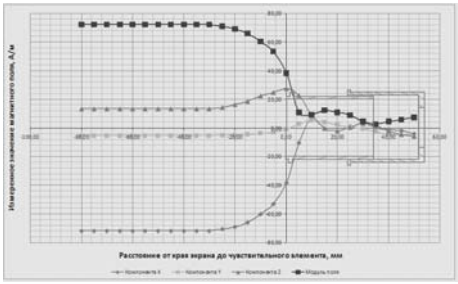


Рисунок 2 – Графики зависимостей компонент и модуля вектора напряженности магнитного поля внутри цилиндрического экрана от координаты вдоль его оси

АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ДЕТЕКТОРНЫХ МОДУЛЕЙ И МАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР

С.А. Гришин[1], В.П. Мельников[1], С.С. Грабчиков[2],А.Н. Буй[1], А.Л. Петюк[1], С.С. Гришин[1]

1Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
2НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь
srbas@open.by

Рассматривается процесс разработки, изготовления и применения аппаратно-программного комплекса (АПК) для исследований свойств магнитных экранов на основе пленочных наноструктур, предназначенных для экранирования ответсвенных электронных блоков спектрометрического аппаратурного комплекса космического мониторинга радиационной обстановки и космической погоды в околоземном пространстве.

АПК позволяет в автоматическом режиме определять основные характеристики магнитных экранов (коэффициенты экранирования, значения компонент вектора индукции магнитного поля с привязкой к координате сканирования и др.) и оценивать степень воздействия магнитных полей на блоки спектрометрического комплекса. На рисунке 1 представлены структурная схема и трехмерная компьютерная модель АПК.

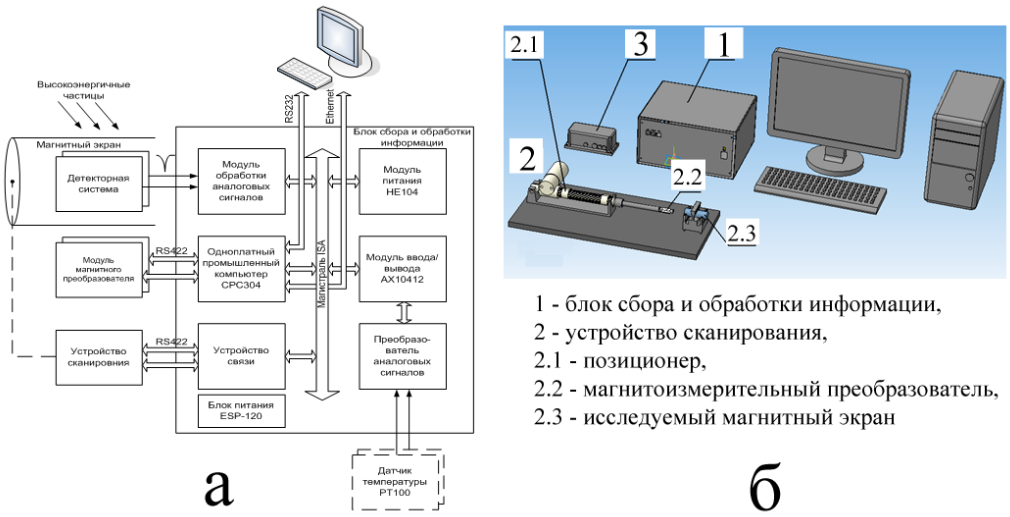


Рисунок 1 – Аппаратно программный комплекс
а – структурная схема, б – трехмерная модель

Рассматриваемый комплекс осуществляет прием и обработку сигналов с магнитных преобразователей сканера, детекторной системы частиц и датчиков технологических параметров; пространственное сканирование магнитного поля экранов; регистрацию частиц с определением степени воздействия магнитных экранов; передачу массивов измерительной информации на компьютер с последующей ее обработкой, визуализацией и протоколированием.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ PECVD

С.В. Дубков, Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов

Московский институт электронной техники, г. Москва
dubcho88@mail.ru

В последние 25 лет большое число научных публикаций посвящены углеродным наноструктурам: углеродные нанотрубки, фуллерены, графен. Благодаря своим уникальным свойствам УНТ и графен являются перспективными материалами для нанотехнологий. На их основе возможно создание диодов, полевых и биполярных транзисторов. В недавнем времени была продемонстрирована возможность создания прибора на основе графена - транзистора, которая отмечена Нобелевской премией за 2010 год. Важно отметить, что такие приборы в настоящее время изготавливаются «ручным» способом, что не позволяет говорить о наличии интегральной технологии.

Одним из методов синтеза углеродных наноструктур является метод химического осаждения из газовой фазы, стимулированный плазмой (PECVD). Основное достоинство данного метода - это возможность получения углеродных наноструктур при низкой температуре. Однако, гетерогенный характер рассматриваемого процесса при низкой температуре делает его плохо управляемым. Небольшие изменения в параметрах процесса приводят к значительным изменениям вида получаемой структуры.

Для формирования углеродных наноструктур была использована установка стимулированного плазмой химического осаждения углеродных наноструктур из газовой фазы. В данной установке используется плазма тлеющего разряда на постоянном токе и имеется следующие особенности:

- возможно нанесение катализатора (Fe, Ni, сплавов Fe-Ni любого состава и др.) триодным ионно-плазменным распылением соответствующей мишени в одном вакуумном цикле с процессом CVD;
- распыление катализатора может быть осуществлено непосредственно в процессе CVD;

В проведенной серии экспериментов в качестве катализатора был использован никель. В качестве источника углерода был использован газ CO, в качестве газа для распыления мишени катализатора – аргон.

Ранее нами было показано, что в одних и тех же условиях осаждения при одинаковой толщине исходной пленки катализатора в одном случае формировались УНТ, а в другом графеновые лепестки, то есть процесс является плохо воспроизводимым.

В обсуждении данных результатов, было высказано предположение, что причиной этого является проблема получения капельной фазы близкой к шарообразной форме при столь низких температурах.

В связи с этим настоящая работа посвящена анализу влияния состояния катализатора на процесс роста углеродных наноструктур с целью выявления рамок их устойчивого формирования.

Работа выполнена при проведении поисковой научно-исследовательской работы П-552 в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГРАФЕНОВ

А.П. Дементьев, А.В. Елецкий, А.С. Лобач, К.И. Маслаков, А.В. Рыжков, В.Б. Соколов, Г.Е. Федоров

Российский научный центр «Курчатовский Институт», г. Москва,
eletskii@imp.kiae.ru

Разработан метод синтеза графенов, основанный на явлении эксфолиации слоев графита в результате заполнения межслойного пространства молекулярным фтором или фторсодержащими соединениями. Интеркалирование высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) газообразным ClF_3 проводили в тефлоновом реакторе; полученный полупродукт выдерживали в жидком реагенте до полного насыщения. Реакцию интеркалирования дифторидом ксенона проводили при нормальной температуре обработкой ВОПГ раствором XeF_2 в безводном фтористом водороде (концентрация раствора ~ 300 г XeF_2/1000 см^3). После проведения реакций интеркалирования в обоих случаях наблюдалось значительное расширение образца исходного графита.

Восстановление образцов графена из фторида графена производилось в результате химической обработки молекулярным водородом или гидразином. Образцы фторированного и восстановленного графена исследованы с помощью просвечивающего и туннельного электронных микроскопов, рентгеновского фотоэмиссионного и Оже спектрометров. Измерения указывают на степень фторирования образцов, а также на степень их восстановления. Исследованы оптические (линейные и нелинейные) и электрические характеристики полученных суспензий и пленок фторированного и чистого графенов. Химический состав образцов интеркалированного графита, установленный на основании обработки спектров XPS, приведен в таблице. Тем самым оказывается, что образец HOPG +ClF_3 имеет стехиометрию $C_{1.6}F$, а образец HOPG+XeF_2 характеризуется стехометрией $C_{1.8}F$. Кроме того, из обработки спектров следует, что исходные соединения ClF_3 и XeF_2 частично сохраняются между слоями. При этом в случае интеркалирования XeF_2 73% Xe находится между слоями в свободном состоянии, а остальные 27% находится в составе либо исходной молекулы XeF_2, либо радикала XeF. В случе интеркалирования ClF_3 80% хлора находится в связанном состоянии C-Cl, в то время как остальные 20% входят в состав исходного соединения либо радикала ClF_x. Анализ спектров XPS указывает на различие в реакционной способности фтора и хлора при интеркалировании ClF_3. Так, в результате фторирования графита отношение концентраций Cl/F в образце упало с 1/3 до примерно 1/10. Эффективное фторирование образцов по всему объему указывает на относительно низкую скорость реакции фторирования по сравнению со скоростью диффузии фторсодержащих молекул в объеме образца.

	C, %	O, %	Xe/Cl, %	F, %
HOPG+XeF_2	61	2,86	1,69	34,44
HOPG +ClF3	58.3	1.6	3.5	36.6

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ

Е.Ю. Емельянова [1], Т.И. Дорофеева [2], А.И. Мамаев [1], В.А. Мамаева [2]

[1]*Томский государственный университет, г. Томск*
[2]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск,*
katrina2710@sibmail.com

В настоящее время в различных отраслях промышленности, в том числе и в электронике, очень широко применяются оксидные электроизоляционные покрытия, характеризующиеся, кроме того, высокими прочностными характеристиками и химической стойкостью.

Метод микроплазменного оксидирования входит в число новых перспективных технологий, которые могут применяться для придания поверхности комплекса специальных уникальных свойств. Покрытия, формирующиеся в таких условиях, являются наноструктурными, имеют ряд достоинств и могут отвечать различным требованиям. Кроме того, преимуществами метода являются: возможность нанесения покрытий на детали сложной конфигурации, простота технологического оборудования, доступность материалов и реактивов, низкие энергозатраты, высокая производительность, высокая адгезия покрытия к обрабатываемой поверхности, экологичность.

Целью данной работы является формирование неметаллических наноструктурных электроизоляционных покрытий на алюминии в зависимости от различных параметров микроплазменной системы.

В качестве материалов основы были выбраны образцы из чистого алюминия и его сплавов. Микроплазменное формирование покрытия на металле осуществлялось в импульсном режиме на специальном оборудовании. Режимы микроплазменной обработки: напряжение варьировалось от 200 до 450В, длительность импульсов напряжения изменялась от 50 до 200 мкс, время микроплазменного воздействия − от 10 до 120 минут. Покрытия наносились в боратно-фосфатном электролите. В качестве основной характеристики для оценки изоляционных свойств была выбрана электрическая прочность.

При 200В покрытие практически не образуется, при 400В за то же время образуется покрытие, имеющее высокую сквозную пористость. Напряжение 300В создает условия для получения относительно тонкого покрытия, однако, его удельная электрическая прочность наибольшая.

Исследование влияния длительности импульса показывает, что при 50 мкс наблюдается образование очень тонкого оксидного слоя на поверхности металла, но вследствие низкой пористости оно обладает наилучшими изоляционными свойствами. Покрытие достаточной толщины за то же время образуется только при длительности импульса 200 мкс. Однако повышение длительности импульса приводит к увеличению шероховатости, неровности поверхности, а также большой пористости. Электрическая прочность такого покрытия невысока.

В результате проведенной работы методом микроплазменного оксидирования на алюминиевой подложке в различных условиях были получены изоляционные неорганические неметаллические покрытия. Выявлено, что электрическая прочность покрытий главным образом зависит от пористости, которая в свою очередь является следствием различных режимов нанесения.

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И СПЛАВОВ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

С.Ф. Забелин, А.А. Дорожков, А.А. Феофанов, А.А. Васильев

Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г.Чернышевского, г. Чита, metal@zabspu.ru

Известные способы нанесения покрытий (гальваника, напыление, химическое и физическое осаждение) имеют ряд ограничений по типам используемых материалов, что связано главным образом с несовместимостью материалов покрытия и матрицы. Другие недостатки связаны с необходимостью поддерживать заданную температуру или контролировать давление и состав газовой атмосферы при нанесении покрытий.

Перспективным методом повышения физических, механических и трибологических характеристик поверхностного слоя считается ультразвуковой способ создания наноструктурных покрытий, т.к. под действием ультразвука происходит ускорение химических реакций и твёрдофазной диффузии, что сопровождается прочным сцеплением металлической матрицы с частицами, твёрдофазными превращениями и т. д.

Сущность ультразвукового метода создания наноструктурных покрытий состоит в том, что порошкообразный материал для нанесения покрытий измельчается, деформируется и «вгоняется» в металлическую поверхность вследствие кинетической энергии шаров, приводимых в движение высокочастотным или ультразвуковым излучателем. Особенностью является отсутствие ограничений при выборе материалов покрытия и подложки.

Устройство для нанесения покрытий на подложку состоит из электрогенератора, работающего в ультразвуковом диапазоне частот, электроакустического преобразователя сигнала генератора в механические колебания и колебательной системы, обеспечивающей передачу колебаний на подложку для нанесения покрытий.

Металлические или керамические шары и металлический или керамический порошок помещаются внутрь резонансной камеры, которая приводится в движение на частотах высокого или ультразвукового диапазонов. Вибрация камеры передаёт энергию шарам, которые хаотично соударяются друг с другом, бомбардируют поверхность металла, который кладётся сверху на резонансную камеру. Как результат интенсивного бомбардирования, часть частиц, закрепившихся на поверхности металла или захваченных летающими шарами, «вбивается» в поверхностный слой. Другая часть частиц подвергается механическому измельчению или повторяющемуся деформированию. Под действием напряжений, возникающих в поверхностных слоях подложки при ударе шаров, происходит ускорение химических реакций и твёрдофазной диффузии, что сопровождается прочным сцеплением металлической матрицы с частицами, твердофазными превращениями, образованием интреметаллидов, оксидов, нитридов. В результате на поверхности формируется покрытие или слой композиционного материала имеющего нано- или микроструктуру.

Данная технология нанесения нанокристаллических покрытий наиболее перспективна для получения имплантов медицинского назначения. Опытные исследования показали перспективность использования акустического метода для нанесения покрытий из нитрида титана, алюминида титана, алюминида никеля на алюминиевую, титановую, стальную подложку.

МОДЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В ПЛЕНКЕ ОКСИДА

А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов, Н.С. Шутова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, VIShapovalov@mail.ru

В мире большое внимание уделяется исследованию пленок оксидов переходных металлов с целью поиска материалов для создания новых поколений элементов электронной компонентной базы (СВЧ устройства, УФ фотоприемники, газовые сенсоры, биосенсоры, и др.), а также изготовления компонентов водородной энергетики, элементов остекления транспортной техники и т. д. Многие из этих применений основаны на фотоиндуцированных процессах, к которым относятся внутренний фотоэффект, каталитическая активность поверхности и ее супергидрофильность.

Оксиды переходных металлов представляют собой широкозонные полупроводники с шириной энергетической щели изменяющейся от 2.2 эВ для Fe_2O_3 до 4.4 эВ для Ta_2O_5. В то же время, для пленок наиболее характерна аморфная структура с высокой концентрацией дефектов по кислороду.

При облучении излучением с энергией фотона больше ширины энергетической щели в пленке начинается генерация свободных носителей заряда. Изменение концентрации свободных электронов $n(t)$ во времени описывается уравнением непрерывности, которое в самом общем случае имеет следующий вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha \beta I - \gamma_r n\left(n + n_t\right) - \frac{\partial n_t}{\partial t}, \qquad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, м$^{-1}$; β – квантовый выход, Дж$^{-1}$; I – плотность мощности излучения, Вт/м^2; γ_r – коэффициент межзонной рекомбинации, м^3/с; n – концентрация свободных электронов; n_t – концентрация электронов, захваченных на глубокие моноэнергетические ловушки $n + n_t = p$ – концентрация дырок.

Для полного описания кинетики носителей уравнение (1) необходимо дополнить уравнением кинетики для ловушек:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \frac{n}{\tau_t}\left(1 - \frac{n_t}{N_t}\right), \qquad (2)$$

где $\tau_t = \dfrac{1}{\alpha_t N_t}$; N_t – концентрация глубоких моноэнергетических ловушек, м$^{-3}$; α_t – коэффициент захвата электронов на ловушки, м^3/с.

Анализ модели, выраженной уравнениями (1) и (2), показал, что в зависимости от значений параметров задачи α, β, N_t, α_t, γ_r кривые, описывающие изменение концентрации свободных носителей во времени, могут иметь форму:

1) зависимости с экстремумом, для которой характерно наличие одной точки, в которой $\partial n/\partial t = 0$;

2) зависимости с насыщением, в которой отсутствует изменение знака производной;

3) зависимости с одной точкой перегиба, в которой $\partial^2 n/\partial t^2 = 0$.

Приведенная модель была использована для описания результатов, полученных при исследовании внутреннего фотоэффекта в пленках TiO_2.

Исследования проводятся при поддержке РФФИ (грант 09-03-00777-а).

ЗАРЯЖЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ

С.В. Звонарев, В.С. Кортов, Т.В. Спиридонова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, szvonarev@dpt.ustu.ru

В настоящее время компьютерное моделирование является эффективным методом изучения и прогнозирования электрических, оптических и эмиссионных свойств в наноразмерных материалах микро- и оптоэлектроники, поскольку позволяет значительно сократить затраты на поиск и создание эффективных функциональных материалов. Целью данной работы является моделирование методом Монте-Карло процессов заряжения и транспорта электронов в приповерхностных слоях наноструктурных широкозонных диэлектриков после бомбардировки электронами низких энергий (5-50 эВ).

С целью определения параметров заряжения использовалась модель, подробно описанная в [1]. Для наноструктурного диоксида кремния с размером частиц от 1 до 10 нм выполнены расчеты объемной плотности заряда, созданного при электронной бомбардировке, а также распределение напряженности электрического поля в приповерхностном слое. Установлено, что область внутреннего объемного заряда при указанных выше энергиях бомбардирующих электронов образуется вблизи поверхности на глубине менее 10 нм. Сравнение величин объемной плотности инжектированного заряда и напряженности внутреннего электрического поля в кристаллическом и наноструктурном SiO_2 показало, что в наноструктурном образце плотность заряда и напряженность поля выше, чем в кристаллическом диоксиде кремния.

В основу расчетов транспорта электронов положен модифицированный кинетический метод Монте-Карло [2]. В процессе транспорта электроны участвуют в многократных взаимодействиях с оптическими и акустическими фононами, в кулоновском рассеянии на заряженных точечных дефектах и примесных атомах, а также на электронах в основных состояниях (в валентной зоне), формулы расчета вероятностей которых в наноструктурном состоянии широкозонных диэлектриков описаны в [3]. Для наноразмерного SiO_2 проведено моделирование процессов выхода электронов в вакуум, рассчитаны максимальная глубина их выхода и напряженность электрического поля при пробое в приповерхностном слое. Установлено, что эмиссия и максимальная глубина выхода электронов снижаются, а электрическая прочность наноматериала растет при уменьшении размера нанокристаллов. Можно отметить, что свойства наноструктурного диоксида кремния начинают существенно изменяться при размерах наночастиц менее 20 нм.

Литература

1.I.A.Glavatskikh, V.S.Kortov, H.-J. Fitting // J. Appl. Phys., 89 (2001) 440.
2.В.С. Кортов, С.В. Звонарев // Мат. Моделирование, 20 (2008) 79.
3.В.С. Кортов, С.В. Звонарев // Известия вузов. Физика, 51 (2008) 52.

СИНТЕЗ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАНЕ

В.М. Иевлев [1], А.В. Костюченко [1], Е.К. Белоногов [2]

[1]*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*
[2]*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*
av-kostuchenko@mail.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100БР, Phillips EM-430ST), рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA Thermo Techno) исследованы субструктура и фазовый состав пленок толщиной 0,1-1,0 мкм, полученных на титане методами высокочастотного магнетронного распыления и ионно-лучевого распыления мишени гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА). Методом измерительного наноиндентирования (CSM Instruments) исследована твердость пленок толщиной 1,0 мкм на Ti. Исследованы фазовый состав, субструктура и механические свойства гетероструктуры Ti-ГА в результате термической обработки (ТО) или импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением ксеноновых ламп.

Установлено влияние пространственной неоднородности плазмы ВЧ магнетронного разряда на фазовый состав, субструктуру и морфологию поверхности пленок. Определены режимы формирования компактных, однофазных нанокристаллических пленок. Установлено, что в нанокристаллических пленках дислокации в объеме зерен отсутствуют. На отдельных межзеренных границах наблюдается частично-когерентное сопряжение.

В результате ТО или ИФО субструктура ГА совершенствуется: исходные аморфные пленки кристаллизуются, в нанокристаллических протекают процессы рекристаллизации. ИФО гетероструктуры Ti-ГА активирует химическое взаимодействие на межфазной границе с образованием оксидов и фосфатов титана.

Деформация пленок ГА в процессе наноиндентирования носит упруго-пластический характер. С увеличением степени кристалличности пленок их твердость (H) и доля упругой составляющей в работе индентирования (η_{IT}) возрастают: средние H и η_{IT} аморфных пленок толщиной 1,0 мкм на титане составили H=4,5 ГПа и η_{IT} = 32%, аморфно-кристаллических – 8,0 ГПа и 39%, нанокристаллических – 10,0 ГПа и 50%, субмикрокристаллических – 11,5 ГПа и 63%. Для пленкок ГА на титане после ИФО наблюдается значительный разброс значений H и η_{IT} вследствие внутренних напряжений и структурных дефектов: в пределах поверхности отдельных образцов H=4,5-9,0 ГПа, η_{IT} = 20-35%. Высокая твердость нанокристаллических пленок ГА связывается с невозможностью реализации дислокационного механизма внутризеренной пластической деформации. Деформация пленок реализуется путем межзеренного проскальзывания. Общей закономерностью для нанокристаллических пленок ГА было уменьшение η_{IT} при увеличении скорости нагружения индентора.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-08-12097-офи-м) и грантом Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ 4828.2010.3.

ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОФАЗЫ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-КРЕМНИЙ

В.М. Ильященко [1,2], С.А. Китань [1,2], Н.А. Тарима [1,2], Н.И. Плюснин [1,2],

[1] *Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,*
[2] *Владивостокский университет экономики и сервиса, г. Владивосток*

Исследовано формирование пленочных нанофаз, процессы и структурно-фазовые переходы, активированные отжигом, и тип первого силицида при зарождении из пленочных нанофаз в тонкопленочных наносистемах Fe, Co, Cu - Si(001). Показано, что полученные пленочные нанофазы имеют более низкую плотность, чем объемные фазы, находятся в метастабильном состоянии, стабилизированном подложкой и при низкотемпературном формировании имеют неупорядоченную аморфно-подобную структуру. При отжиге они уплотняются, кристаллизуются и переходят в стабильные фазы с атомной плотностью объемных фаз. Найдены интервалы температур и энергии активации, соответствующие структурно-фазовым переходам в наносистемах Fe, Co и Cu на Si(001). Найдено, что температура и толщина этих структурно-фазовых переходов, а также тип первого силицида зависят от условий получения. Показано влияние пленочной нанофазы Cu на Si(001)2×1 на рост Fe и Co и на рост многослойных пленок Fe-Cu-Co-Cu и Co-Cu-Fe-Cu, а также влияние прослоек из монослоев Fe, бислоев Fe-Si, трислоев Fe-Si-Fe и силицидов Fe на механизм роста Cu на Si(001). Продемонстрировано влияние попеременного осаждения Fe и Si на формирование нанопленок силицидов Fe. Обнаружен эпитаксиальный рост пленочной нанофазы $FeSi_2$.

Работа частично подержана Министерством Образования и Науки Российской Федерации (проект РНП.2.1.1.6441)и Российским Фондом Фундаментальных исследований (проект 08-02-99078-р_офи).

СИНТЕЗ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ТИТАНА, АКТИВИРУЕМЫЙ ИМУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

С.В. Канныкин[1], С.Б. Кущев[2], О.В. Сербин[1], А.А. Синельников[1]

[1]*Воронежский государственный университет, rnileme@mail.ru*
[2]*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, kusheev@phis.vorstu.ru*

В работе приведены результаты исследования фазового состава, структуры, ориентации и морфологии нанокристаллических пленок оксидов, образующихся при быстром термическом отжиге и импульсной фотонной обработке (ИФО) излучением ксеноновых ламп (λ=0,2-1,2 мкм) пленок титана на воздухе.

Для установления роли коротковолновой составляющей спектра при ИФО исходные пленки Ti наносили на обе стороны термически оксидированных пластин кремния методом магнетронного распыления мишени титана в атмосфере аргона при комнатной температуре подложки. ИФО полученной гетероструктуры проводили с одной стороны пакетами импульсов длительностью 10^{-2} с в течение 0,8-1,8 с, при этом плотность потока энергии излучения, поступающего на образец ($E_И$), изменялась в интервале 110-260 Дж·см$^{-2}$. Фазовый состав пленок исследовали методом рентгеновской дифракции на приборе ARL X-TRA. Морфологию поверхности и поперечных сколов исследовали методом РЭМ на приборе JEOL JSM-6380, а также методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Для исследования эффекта фотонной обработки в образовании неравновесных точечных дефектов использовали измерительный комплекс, позволяющий проводить измерение электрических характеристик пленок непосредственно в процессе ИФО.

Впервые показана возможность и определены режимы формирования однофазных пленок оксидов титана со структурой рутила при ИФО. Установлено, что при малых дозах в диапазоне 150-190 Дж·см$^{-2}$ процесс оксидирования происходит более эффективно на облучаемой, а при $E_И$ свыше 190 Дж·см$^{-2}$ – на необлучаемой стороне. Показано, что зеренная субструктура пленки рутила, формирующаяся в процессе ИФО пленки Ti, неоднородна по толщине: размер зерен увеличивается к границе оксид-атмосфера воздуха, что связано с образованием микропор вследствие эффекта Френкеля-Киркендалла в условиях ограниченного источника металла.

Предложен способ экспериментального исследования кинетики твердофазных процессов, активируемых импульсной фотонной обработкой. Впервые экспериментально установлено образование избыточной концентрации неравновесных вакансий под действием ИФО по сравнению с быстрым термическим отжигом, что позволяет объяснить эффект ИФО в контролируемых диффузией процессах.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт №02.740.11.0126) и грантом Президента «Поддержка ведущих научных школ» (№НШ- 4828.2010.3).

НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

М.Ю. Квасников, Г.М. Цейтлин

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва, kvasnikovm@mail.ru

Большое распространение в промышленности получил метод окраски электроосаждением, в котором применяются водоразбавляемые лакокрасочные композиции на основе олигомерных электролитов. Перевод аминосодержащих олигомеров в солевую водорастворимую форму происходит при их нейтрализации водорастворимыми кислотами, соответственно для карбоксилсодержащих олигомеров нейтрализация происходит аминами. В водной среде они образуют лиофильные коллоидные системы мицеллярного типа, размер которых составляет от нескольких до десятков нанометров. Покрытие при электроосаждении образуется за счет потери растворимости полиэлектролитов при изменении pH среды. При помещении токопроводящего изделия в ванну с олигомерным пленкообразователем под действием постоянного электрического поля за счёт электролиза воды прикатодный слой сильно подщелачивается, а анодный подкисляется. В результате карбоксилсодержащие олигомеры теряют растворимость в прианодном слое, а аминосодержащие в прикатодном и осаждаются на электродах, служащих окрашиваемыми изделиями. При этом формируется тонкое до 20 мкм равномерное по толщине лакокрасочное покрытие на изделиях любой сложной формы. При оптимальных параметрах электроосаждения (концентрация, pH, электрическое напряжение, время), выделившиеся электродные осадки представляют собой структуры из наноразмерных частиц глобулярного типа.

Имеется обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о существенно лучших защитных и физико-механических свойствах электроосаждённых покрытий по сравнению с покрытиями, полученными из аналогичных олигомеров другими методами окраски, такими как распыление или окунание. Электронно-микроскопические исследования показали, что размеры структурных единиц отверждённых электроосаждённых покрытий значительно мельче, чем у покрытий, полученных другими методами. Очевидно, это является следствием специфики способа образования покрытия методом электроосаждения, связанного с потерей растворимости каждой структурной единицы раствора. В результате на поверхности структурных единиц покрытия находится большее число реакционноспособных групп, что способствует при последующем термоотвержении увеличению густоты трёхмерной полимерной сетки, уплотнению структуры покрытия, но при этом снижаются внутренние напряжения.

Таким образом электроосаждение можно рассматривать как способ создания упорядоченной наноструктуры покрытия. Целенаправленное управление процессами структурообразования может быть осуществлено как изменением химического состава полиэлектролита и условиями электроосаждения, так и вводя в систему пластифицирующие и структурирующие добавки, по отношению к которым олигомеры будут играть роль стабилизатора. Так, за счет модификации высокодисперсными фторсодержащими полимерами промышленного материала для катодного электроосаждения были созданы гидрофобные, износостойкие и химстойкие покрытия, причем химстойкость покрытий возросла в 20 раз. Это позволило рекомендовать эту композицию для получения защитного и химстойкого покрытия рабочих колес нефтяных насосов. Результаты испытаний показали, что такие насосы не выходят из строя по причине солеотложения на рабочих колесах, в связи с чем, средний срок службы насосов вырос в несколько раз, превзойдя характеристики аналогичных насосов из США.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПЛЕНКАХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ МАРКИ 10НСР

А.В. Кириллов, Е.Б. Модин, О.В. Войтенко, А.П. Глухов,
Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток
kirillov@lemoi.phys.dvgu.ru

Исследования аморфных металлических сплавов активно ведутся в нашей стране и за рубежом. В практическом аспекте усилия исследователей направлены на разработку новых сплавов с заданными служебными свойствами, обеспечение стабильности этих свойств и совершенствование технологий приготовления сплавов.

В работе методами растровой электронной микроскопии и атомно- силовой микроскопии (АСМ) были исследованы процессы кристаллизации пленок аморфных сплавов 10НСР при термическом отжиге. Образцы в виде пленки, шириной 10 мм и толщиной 20мк, были получены методом закалки на внешней стороне вращающегося барабана. Отжиг образцов проводился непосредственно в камере электронного сканирующего микроскопа в диапазоне температур от 25 до 600 ^{0}С, с шагом 50 ^{0}С. На каждом шаге проводился изотермический отжиг. Тонкие аморфные ленты 10НСР представляют собой сплав состава $Fe_{67}Ni_6Si_{11}B_{16}$. На рис.1 представлено электронно- микроскопическое изображение свободной стороны ленты при отжиге в течение 30 мин. при 500 ^{0}С. На рис.1 и рис.2 видно, что на поверхности ленты после отжига наблюдается выборочная кристаллизация с образованием нанокристаллов размером 20-30 нм. Кристаллы являются объемными включениями на поверхности ленты. По данным атомно- силовой микроскопии (рис.2) было установлено, что средняя высота кристаллов составляет 24 нм. Таким образом был проведен сравнительный анализ результатов полученных на электронном сканирующем микроскопе и атомно-силовом микроскопе. На основе этого анализа были сделаны выводы, что использование электронного сканирующего микроскопа вместе с атомно-силовым микроскопом позволяет более детально изучить структуру поверхности с высоким разрешением.

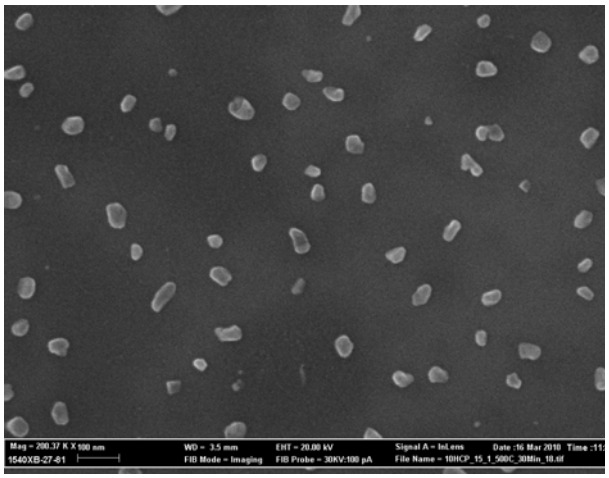


Рис.1 Электронно- микроскопическое изображение свободной стороны ленты при отжиге в течение 30 мин. при 500 ^{0}С.

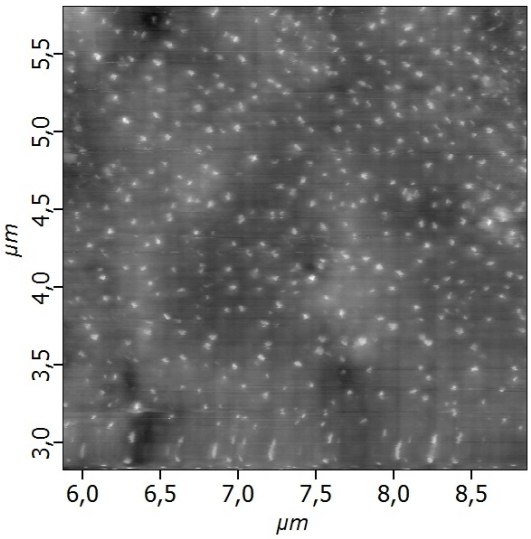


Рис.2 АСМ изображение поверхности 10НСР размером 3×3 мк^2.

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ЧЁРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Ж.И. Беспалова, В.А. Клушин, Ю.Д. Кудрявцев

Южно–Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск
vitja-klushin@rambler.ru

Получение оптически черных покрытий имеет большое значение в военной, электронной и строительной технике. Известно [1], что свойства оксидных пленок на алюминии и его сплавах могут изменяться в значительной степени от состава электролита и условий процесса оксидирования. По сравнению с режимом оксидирования постоянным током при использовании переменного асимметричного тока оксидные пленки растут медленнее, но зато они получаются более пористые, что важно для последующей окраски анодного оксида алюминия.

Целью исследований является изучение возможности получения оптически черных покрытий (Пк) с использованием переменного асимметричного тока.

Оптически чёрные Пк получали на поверхности сплавов алюминия АД 31 и А 5 М из 20 % (масс) водного раствора серной кислоты, содержащей сульфаты различных металлов (никеля, кобальта, марганца, железа, хрома) при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собою две полусинусоиды разной амплитуды. Соотношение средних катодного и анодного тока 1,5 : 1, противоэлектроды – свинцовые, время нанесения Пк 30 мин. Оптические свойства Пк оценивали по величине коэффициентов поглощения (Ас), излучения (ε) и отражения (R).

Заполнение пор оксидной плёнки высокодисперсным никелем проводили также с помощью переменного асимметричного тока из электролита, содержащего сульфаты никеля, магния, алюминия и борную кислоту. Для всех солей металлов, используемых при оксидировании, было установлено их оптимальное содержание в электролите. И на основании исследования оптических свойств Пк выявлены наиболее эффективные добавки – это сульфаты кобальта и никеля.

Эффект чернения усиливали досаждением в поры оксидного Пк серебра или меди путём пропитки в разбавленных растворах их нитратов. Можно предположить, что осаждения серебра и меди в поры и поверхностный слой оксидной пленки происходит как за счет реакции контактного обмена с частицами металла, ране осажденного в поры оксида, так и за счет восстановления его самой нестехиометрической оксидной пленкой алюминия, имеющей недостаток по кислороду.

Полученные Пк имели коэффициенты Ас и ε соответственно равные 98,0 и 87,0 %, то есть по своим оптическим свойствам не уступали показателям эталона абсолютно чёрного тела.

Таким образом, применение переменного асимметричного тока, в котором средний катодный ток больше анодного, позволяет получать оптически черные однослойные Пк.

1. Белов, В.Т. Анодное окисление алюминия и его анодный оксид. Учебное пособие / В.Т. Белов. – Казань.: Изд-во КГТУ, 1995. – 55 с.

КОНЦЕПЦИЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ АДАПТИРУЮЩИХСЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ

А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, А.Ю. Рашковский.

НТВП «Поверхность», ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, г. Москва,
e-mail: a_kovalev@sprg.ru

Существующая в настоящее время мировая тенденция в разработке износостойких покрытий для режущих инструментов основана на создании твердых и особо твердых покрытий, которые пассивно сопротивляются трению и износу. Эти покрытия уже на стадии приработки накапливают повреждения и затем вследствие этих необратимых процессов катастрофически разрушаются. В настоящей работе рассматривается новая концепция, основанная на реализации явления самоорганизации наноструктурных материалов в экстремальных условиях эксплуатации.

Применение наноструктурных покрытий способствует тому, что трение и износ развивается на поверхности на глубинах, не превышающих десятков ангстрем, и минимизирует накопление повреждений в инструменте. Это связано с особенностью физико-химического взаимодействия обрабатываемого материала с наноструктурными покрытиями. При рациональном выборе материалов трение активирует процессы локальной пластической деформации, фазовые превращения, диффузию и химические реакции на границе раздела контактирующих тел, которые развиваются целенаправленно. При этом в зоне контакта динамически возникают и разрушаются трибопленки, которые выполняют экранирующую роль, нивелируя адгезионное схватывание, выступают в роли теплового барьера или являются смазками. Эти процессы являются каналами диссипации работы трения и обеспечивают обратную связь, регулируя каждую стадию износа. Показано, что трибоокисление является контролирующим механизмом износа режущих инструментов с покрытиями. В работе представлена мировая и отечественная тенденция в разработке износостойких покрытий на режущих инструментах и приведены примеры адаптирующихся наноламинатных и многослойных покрытий на основе простых и сложных нитридов для высокоскоростного резания без применения смазочно-охлаждающих жидкостей.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА

Н.С. Шутова, А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, nshootova@gmail.com

Улучшение поверхностных свойств различных материалов, в частности стекол, успешно достигается нанесением тонких прозрачных плёнок, как правило, диэлектрических или полупроводниковых. Эти плёнки могут изменять оптические, механические и другие характеристики, защищать стекло от помутнения во влажной атмосфере, повышать гидрофильность поверхности.

Изменить свойства поверхности объемного материала для таких целей, как, например, получение самоочищающихся стекол, можно с помощью нанесения тонких пленок оксида титана, которые под действием ультрафиолетового излучения становятся супергидрофильными (контактный угол смачивания капли воды на поверхности не превышает 10 градусов). Поглощения квантов света в пленке оксидае титана приводит к фотогенерации гидрофильных доменов. Такая поверхность неустойчива и в темновом режиме в течение некоторого времени гидроксильные группы десорбируют, что возвращает поверхность к начальному состоянию с бóльшей гидрофобностью. Цель исследований состояла в выявлении влияния толщины пленки оксида титана на скорость восстановления угла θ после окончания экспонирования УФ-излучением.

Супергидрофильные свойства проявляют пленки оксида титана, полученные золь-гель методом, плазмохимическим осаждением, магнетронным распылением на переменном и постоянном токе. Интерес к магнетронным методам получения покрытий обусловлен высокой скоростью осаждения, высокой чистотой и хорошей адгезией получаемых покрытий, возможностью управления свойствами покрытий, низким тепловым и радиационным воздействием на обрабатываемую поверхность.

Образцы для проведения исследований были получены методом реактивного магнетронного распыления в вакуумной камере, оснащенной плоским магнетроном с титановой мишенью при постоянном потоке Ar и O_2. Пленки оксида титана толщиной 20, 40, 60 и 80 нм были осаждены на кварцевое стекло. Рентгенофазовый анализ показал, что во всех исследуемых пленках после осаждения отсутствует кристаллическая фаза.

Для проведения исследования гидрофильных свойств полученных пленок использовалась ртутная лампа, испускающая излучение с линейчатым спектром и плотностью мощности 70 мВт/см^2, (80% мощности излучения лампы приходится на линию 254 нм). Исследуемые образцы экспонировались УФ излучением в течение двух часов. После этого в «темновом» режиме наблюдался процесс релаксации супергидрофильного состояния. Установлено, что изменение толщины пленки в диапазоне 20–60 нм влияет на скорость релаксации. Дальнейшее увеличение толщины не приводит к ощутимому эффекту.

Исследования поддержаны госконтрактом № 16.740.11.0374 «Фотоиндуцированные процессы, оптические и электрические свойства оксидных пленочных гетероструктур, содержащих тонкие пленки оксида титана»

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ И СЛУЧАЙНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$

С.В. Комогорцев[1,3], Р.С. Исхаков[1,3], Е.Н. Шефтель[2], Е.В. Харин[2], А.И. Крикунов[4], Е.В. Еремин[1]

[1]*Институт физики СО РАН им. Л.В. Киренского, г.Красноярск*
[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г.Москва,*
[3]*Сибирский государственный технологический университет, г. Красноярск,*
[4]*Институт радиоэлектроники РАН, г.Фрязино*

К новому классу высокоиндукционных супермагнитомягких термически стабильных наноструктурных ферромагнетиков относятся плёнки эвтектических сплавов квазибинарной системы Fe-ZrN [1].

Эффект супермагнитомягкости в ферромагнетиках с наноразмерной зёренной структурой объясняется на основе модели случайной магнитной анизотропии, в которой предполагается, что оси легкого намагничивания в отдельных зернах ориентированы случайным образом. Распределение намагниченности здесь является случайно-неоднородным и характеризуется корреляционной функцией намагниченности. Важным параметром магнитной корреляционной функции является корреляционный радиус намагниченности R_L – масштаб, в пределах которого ориентация намагниченности однородна. Установлено, что экстремальная магнитомягкость в таких ферромагнетиках реализуется при условии $2R_L >> D_{зерна}$. В данной работе проведено сравнение параметров корреляционной функции намагниченности нанокристаллической пленки $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$ полученных двумя методами: методом корреляционной магнитометрии (метод анализа кривых намагничивания в области приближения намагниченности к насыщению) [2] и методом магнитно-силовой микроскопии. Также методом корреляционной магнитометрии определены основные параметры случайной магнитной анизотропии пленки: энергия магнитной анизотропии и корреляционный радиус локальной магнитной анизотропии.

Экспериментальный образец – плёнка состава $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$ толщиной 0,8 мкм, полученная методом реактивного магнетронного напыления при постоянном токе и отожжённая при 400 ^{0}C, 1 час. По данным рентгеноструктурного анализа исследованная плёнка характеризуется двухфазной аморфно-нанокристаллической структурой [3]. Оценка корреляционного радиуса намагниченности R_L, выполненная методом корреляционной магнитометрии, даёт значение ~ 0,13 мкм. На снимках поверхности плёнки, полученных методом магнитно-силовой микроскопии, виден контраст, отражающий неоднородность намагниченности пленки. Вычисление корреляционных функций намагниченности по этим снимкам позволило: 1) установить немонотонный характер этой корреляционной функции; 2) оценить величину корреляционного радиуса намагниченности R_L ~ 0,12 мкм.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 08-03-00104а, Президента РФ НШ-7075.2010.3.

1. Е.Н. Шефтель, Материаловедение, 2009, №4, С. 1017.
2. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev: Bull. Russ. Ac. Sci.: Physics **71**, 2007, p.1620.
3. Шефтель Е.Н., Шалимова А.В., Усманова Г.Ш. и др. ФММ, **96**, 2003, №4, С.72.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ

Л.Д. Никулина[1], С.В. Сысоев[1], М.Л. Косинова[1], Н.И. Алферова[1], И.В. Юшина[1], В.И. Рахлин[2], М.Г. Воронков[2]

[1] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск

[2] Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, г.Иркутск

e-mail: marina@niic.nsc.ru

Карбонитрид кремния – уникальный композитный многофункциональный материал, сочетающий в себе свойства фаз системы Si-C-N, является перспективным для широкого применения в ряде современных технологий. В микро- и наноэлектронике тонкие пленки этого материала могут использоваться как подзатворные диэлектрики, упрочняющие, пассивирующие, радиационностойкие, защитные и др. покрытия. В работе рассмотрены особенности строения кремний- и элементоорганических соединений на основе аминосиланов общей формулы $R_xSi(NR^1R^2)_{4-x}$; где R = Me, H; R^1=Et, Ph, AII, R^2=Et x = 1-3; силилорганоаминов $R_xN(SiR^1R^2)_{3-x}$; где R= Me, Et, Ph, $PhCH_2$ Et_3Ge, Et_3Sn. Проведена характеризация веществ физико-химическими методами: спектрофотометрическим методом “Abbe”, ИК-, УФ-спектроскопией, ЯМР-спектрометрией на ^1H, ^{13}C, ^{29}Si. Термические свойства соединений изучены методом КТА. Установлены качественные ряды летучести в зависимости от типа заместителя при атоме кремния и азота. Температурные зависимости давления насыщенного пара измерены статистическим методом, на их основе вычислены стандартные термодинамические параметры процессов парообразования и проведено сопоставление летучести соединений. Показано влияние структурных особенностей молекулы вещества на летучесть и термическую устойчивость.

Результаты этих исследований имеют как фундаментальное, так и важное прикладное значение для целенаправленного получения пленок карбонитрида кремния.

Работа выполнена в рамках интерграционного проекта СО РАН № 97.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА

М.Л. Косинова, В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев,Б.М. Аюпов, В.Р. Шаяпов, К.Г. Мякишев, Ф.А. Кузнецов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск, marina@niic.nsc.ru

Поиск новых многофункциональных материалов является одной из главных задач современного материаловедения. Среди возможных кандидатов в этом ряду стоят соединения, принадлежащие к тройной системе B-C-N. Особенно перспективными представляются пленки карбонитрида бора. Эти тугоплавкие материалы обладают высокой твердостью и механической прочностью, низким коэффициентом трения, хорошей износостойкостью, хорошей адгезией к подложке, низкой электрической проводимостью и высокотемпературной стойкостью к окислению и т.д.

Нами синтезированы аморфные и нанокристаллические пленки BC_xN_y с большим интервалом изменения химического состава: от состава, близкого к B_4C, до состава, близкого к BN. Синтез пленок осуществлялся термическим и плазмохимическим разложением летучих борсодержащих соединений – триметил- и триэтиламинборана и N-триметил- и N-триэтилборазина в интервале изменения температуры подложек 373-1073 K и суммарного давления в реакторе $(4\div6)\times10^{-2}$ Торр. Основной целью работы являлось изучение влияния химического состава исходной газовой смеси, температуры синтеза на фазовый и элементный состав, микроструктуру пленок и определение взаимосвязи «химический, фазовый состав» — «функциональные свойства». Исследования проводились с помощью комплекса современных методов: эллипсометрия, спектрофотометрия, ИК- и КР-спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, Оже-электронная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронная дифракция локальной области, РФА с использованием синхротронного излучения, измерение микротвердости с помощью наноиндентора, измерение электрофизических характеристик.

В наших работах [1-3] показано, что в пленочном состоянии возможно образование материалов со значительным изменением соотношения составляющих элементов. При работе в указанных интервалах условий оказалось возможным синтезировать слои с широкой вариацией свойств. В частности можно получать материалы с высокой твердостью (H=40 ГПа) и материалы с низким значением диэлектрической постоянной (ε = 3,0).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (интеграционный проект № 97).

1.Sulyaeva V.S., Rumyantsev Yu.M., Kosinova M.L., Golubenko A.N., Fainer N.I., Kuznetsov F.A. // Surface & Coatings Technology V. 201, P. 9009 (2007).

2.Sulyaeva V.S., Kosinova M.L., Golubenko A.N., Rumyantsev Yu.M., Fainer N.I., Kuznetsov F.A. // ECS Transaction, V.25, N 8, part 1. P. 343-348 (2009).

3.Baake O., Hoffmann P.S., Klein A., Pollakowski B., Beckhoff B., Ensinger W., Kosinova M., Fainer N., Sulyaeva V., Trunova V. // X-Ray Spectrometry. V. 38. P. 68-73 (2009).

4.Baake O., Hoffmann P., Klein A., Pollakowski B., Beckhoff B., Kosinova M.L., Fainer N.I., Sulyaeva V.S., Trunova V.A., Ensinger W. // Anal. Bioanal. Chem. V.395. N6. P.1901 – 1909, (2009).

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ СУБСТРУКТУРЫ ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ

А.В. Костюченко [1], Е.К. Белоногов [2], М.П. Сумец [3]

[1]*Воронежский государственный университет*
[2]*Воронежский государственный технический университет*
[3]*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г. Воронеж*
av-kostuchenko@mail.ru

Фазовая и структурная однородность сегнетоэлектрических пленок ниобата лития $LiNbO_3$ является важным условием их практического использования в акусто- и оптоэлектронике. Методы ионного распыления одни из наиболее перспективных для получения структурно-однородных пленок $LiNbO_3$. В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100БР), электронографии (ЭГ-100М), рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA Thermo Techno), сканирующей зондовой микроскопии (Solver P47) исследованы субструктура, фазовый состав, морфология поверхности пленок толщиной 20 – 1000 нм, полученных методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) монокристаллической мишени $LiNbO_3$ конгруэнтного состава в среде Ar ($8{,}0\cdot10^{-2}$ Па) на поверхности пластин (001) и (111)Si, гетероструктуры монокристаллическая пластина Si - аморфная пленка SiO_2.

В процессе ИЛР на ненагретых подложках формируются аморфные пленки. На нагретых (550°С) подложках (001), (111) Si и Si-SiO_2 формируются однофазные пленки $LiNbO_3$ с произвольной ориентацией зерен. Идентичная субструктура пленок на поверхности Si обеих ориентаций обусловлена пассивацией ориентирующего влияния монокристалла Si образованием на обеих поверхностях естественного слоя оксида. Фазовый состав и произвольная ориентация зерен с увеличением толщины пленки сохраняются. Средний размер кристаллитов пленок переменной толщины (t) на Si-SiO_2 (550°С), увеличивается с ростом толщины от 5 нм при t 20 нм до 35 нм при t 100 нм. При увеличении толщины пленки до 1 мкм в результате рекристаллизации, связанной с увеличением продолжительности осаждения пленок на нагретую подложку, средний размер зерен незначительно увеличивается (до 45 нм). С повышением температуры подложек до 650°С фазовый состав пленок не изменяется, но увеличивается размер зерен. В пленке переменной толщины он составляет 15-20 нм при t 40 нм и 70-135 нм при t 150 нм. С увеличением толщины нанокристаллических пленок средняя шероховатость (R_a) увеличивается: при t 20 нм R_a = 5 нм, при t 100 нм R_a = 30 нм, при t 500 нм R_a = 40 нм; шероховатость аморфных пленок с ростом толщины практически не изменяется и составляет около 3 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (09-03-00189а) и гранта Президента РФ "Поддержка ведущих научных школ" НШ4828.2010.3.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

А.Е. Кудряшов [1], Е.А. Левашов [1], Л.Б. Аксенов [2], В.М. Петров [3], И.А.Чеботарева[1]

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, aekudr@rambler.ru
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Санкт-Петербургский институт машиностроения (ЛМЗ-ВТУЗ), г. Санкт-Петербург

Одним из эффективных способов повышения стойкости деталей машин и инструментов является технология импульсного электроискрового модифицирования. Достоинствами технологии являются: высокая адгезия формируемых покрытий, низкая энергоемкость процесса и его экологическая чистота. Расширение практического применения технологии связано как с совершенствованием оборудования, так и с применением новых составов электродных материалов.

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования электроискровых покрытий на штамповой инструментальной стали Х12МФ, исследование структуры, состава и свойств покрытий при использовании наноструктурированных твердосплавных электродных материалов, а также апробирование разработанной технологии упрочнения в промышленности.

В качестве электродных материалов использовали сплавы на основе карбида титана, карбида хрома и диборида титана, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Наноструктурные электроды на основе карбида вольфрама изготовлены по технологии вакуумного спекания (средний размер частиц WC - 70 нм). При получении электродов методом СВС с целью модифицирования продуктов синтеза в шихту вводили добавки нанопорошков ZrO_2, Al_2O_3, W, WC, (WC-Co), NbC, (Mo-0,5%Al_2O_3), Mo. Для нанесения покрытий применяли установки марки «ALIER-METAL». Формирование поверхностного слоя на стальной подложке проводили на воздухе при варьировании суммарной энергии импульсных разрядов в диапазоне 0,27 - 43,20 кДж (за минуту обработки).

Изучены особенности формирования электроискровых покрытий при варьировании параметрами импульсных разрядов (сила тока, частота, длительность). Для каждой системы электродных материалов установлены оптимальные энергетические режимы обработки.

Проведен комплекс исследований структуры, фазового состава и свойств покрытий (микротвердость, толщина, сплошность, износостойкость, жаростойкость, шероховатость). Выявлены закономерности изменения фазового состава покрытий от энергетических режимов обработки.Покрытия, нанесенные наноструктурированными электродами, характеризуются высокой сплошностью (до 100 %), повышенной твердостью (до 12,5 ГПа), улучшенной износостойкостью и жаростойкостью. Покрытия имеют мелкозернистую структуру с карбидным зерном менее 100 нм. Наиболее износостойкими на стали Х12МФ являются покрытия, нанесенные электродными материалами: СТИМ-9/20АКНн (TiB_2-TiAl+$NbC^{нано}$) с увеличением износостойкости в 7,1 раза и СТИМ-9/20А (TiB_2-TiAl +смазка WSe_2) с увеличением - 7,3 раза. При нагреве стали 5ХНМ до 425 ºС максимальной износостойкостью характеризуются покрытия из СТИМ-9/20АКНн (TiB_2-TiAl + $NbC^{нано}$) (в 4,4 раза) и СТИМ-9/20АКВн (TiB_2-TiAl + $W^{нано}$) (в 3,05 раза).

Наименьшую скорость окисления (t=500 ºС) имеют покрытия, сформированные электродами СТИМ-9/20А (TiB_2-TiAl) и СТИМ-40НА(TiC-NiAl).

Приведены примеры успешной практической реализации новых электродных материалов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «***Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» по*** проекту № 2.1.2/2970 «Исследование процесса импульсного электроискрового модифицирования металлических поверхностей при использовании наноструктурированных электродов».

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТАНТАЛА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАСКИ ВИОННО-ПУЧКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

К.Е.Приходько, Л.В.Кутузов

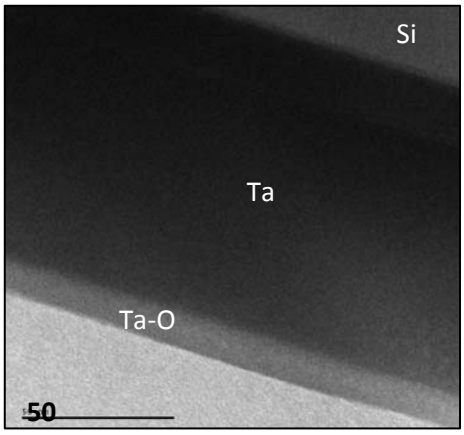
Российский Научный Центр «Курчатовский институт», г. Москва
kirill@irmrnt.kiae.ru; kutuzov@irmrnt.kiae.ru

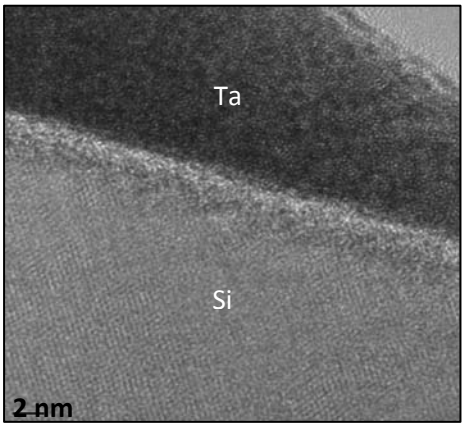
Использование ионных пучков для создания элементов и устройств для микро- и наноэлектроники обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными методами. В РНЦ «Курчатовский институт» разработан и используется комплекс методов позволяющих производить направленное изменение состава и свойств материалов для последующего их применения в качестве основы для электронных устройств [1].

В рамках используемой ионно-пучковой технологии [1] необходимо создание литографических масок удовлетворяющих весьма строгим требованиям по стойкости к воздействию плазмы и повышенной температуры. Традиционные органические электронные и фоторезисты достаточной стойкостью не обладают и не могут быть использованы при значительном энерговыделении в ходе технологического процесса. Одним из материалов для создания стойких неорганических масок является тантал.

В работе экспериментально определена толщина танталовой пленки, достаточной для применения в роли маски при облучении материалов пучками смешанного состава, содержащими протоны и ионы кислорода с энергиями 1,5-2 кэВ.

Пленки тантала в диапазоне толщин от 50 до 150 нм были напылены на подложки из монокристаллического кремния методом катодного распыления. Далее проводилось их облучение смешанными ионными пучками с энергиями 1,5-2 кэВ. Экспериментально определялось воздействие облучения на материал подложки, закрытый маской из тантала соответствующей толщины. Для этого были исследованы поперечные срезы полученных структур методами трансмисионной электронной микроскопии. В работе получены значения толщин пленок, достаточных для использования в качестве защитных масок, в зависимости от энергии ионов и состава пучка.





Литература:

1.Б.А.Гурович, К.Е. Приходько// УФН, т. 179, №2, с.179-195, 2009.

ЭФФЕКТ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОНООЙ ОБРАБОТКИ НЕКОГЕРЕНТНЫМ СВЕТОМ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SiC

С.Б. Кущев, С.А.Солдатенко, И.В. Федчук

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
rnileme@mail.ru

В существующих методах получения гетероструктур SiC-Si используют высокие температуры и длительные времена синтеза [1], не всегда приемлемые для использования в промышленной кремниевой технологии. Ранее нами было показана возможность синтеза пленок SiC методом импульсной фотонной обработки (ИФО) за время одноразовой обработки не более 2 с [2].

В данной работе для выявления эффекта ИФО в активности процесса синтеза карбидов кремния методами ПЭМ и ДБЭ проведены сравнительные исследования фазового состава, структуры, ориентации и морфологии поверхности пленок, образующихся при ИФО и быстрым термическом отжиге (БТО) (в тепловом поле нагревателя) кремния в углеродсодержащей среде. В качестве исходных подложек использовали пластины монокристаллического Si марки КЭФ 0,3 (111).

Для сопоставления результатов БТО с результатами ИФО на обратную сторону образцов (покрытую пленкой SiO_2) методом термического испарения наносили пленки Ag. ИФО проводили излучением ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2 – 1,2 мкм) с одной стороны, а БТО - погружением образцов в аксиальную печь (нагрев инфракрасным излучением). БТО и ИФО производили в газовой среде C_3H_8:C_4H_{10}=1:4 в течение 2,6 с. Энергию излучения, поступающего на образец при ИФО и БТО, подбирали таким образом, что при данной длительности в обоих случаях достигалась температура плавления серебра (Тпл. = 960 ^{0}C) на обратной стороне пластины.

В обоих методах формировались пленки, содержащие фазу SiC кубической модификации (3C) с параметрами кристаллической решетки, a=0,436 нм (β–SiC). Сопоставление данных ДБЭ, отвечающих близким температурным режимам (Тпл. серебра), показывает, что в случае ИФО образуется фаза SiC(3C) с преимущественной двухосной текстурой: (111), $[1\bar{1}0]$ SiC II (111), $[1\bar{1}0]$ Si. Тогда как при БТО кристаллическая фаза SiC не ориентирована. Структура пленок тоже различалась: при ИФО формировались сплошные нанокрсталлические пленки с размерами зерен от 10 до 20 нм, при БТО - аморфные пленки, содержащие отдельные нанокристаллические включения SiC размером менее 10 нм. Наблюдаемые различия свидетельствуют об ускорении синтеза пленок SiC при ИФО, видимо, за счет образования высокой концентрации неравновесных вакансий в Si при действии коротковолновой части спектра излучения ксеноновых ламп, что способствует ускорению взаимодиффузии и рекристаллизации.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что принципиальное значение для активации процесса синтеза пленок SiC имеет ультрафиолетовая составляющая в спектре излучения ксеноновых ламп.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-97558-р_центр_а

1. Gupta A., Paramanik D., Varma S., Jacob C. // Bull. Mater. Sci. 2004. V.27. № 5. P.445–451. *2.* Иевлев В.М., Кущев С.Б., Ильин В.С. и др. // Известия вузов. Физика. 2009. №12/3. С.77-80.

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ АКТИВИРУЕМЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

В.В. Вавилова [1], Ю.Е.Калинин [3], С.Б. Кущев [3],Б.М. Даринский [2], Н.А. Палий [1], С.А. Показаньева [3], Л.Ю. Юдин [2]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва,
[2] Воронежский государственный университет, г. Воронеж
[3] Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж,
rnileme@mail.ru

Методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей калориметрии, измерения внутреннего трения и микротвердости проведено сравнительное исследование нанокристаллизации аморфных сплавов на основе железа при термической (ТО) и импульсной фотонной обработке (ИФО).

Сплавы в виде фольг толщиной 25 и 35 мкм и шириной ~ 2,5 мм составов $Fe_{82,1}P_{16,8}Nb_{1,1}$ и $Fe_{80,5}P_{18,4}Nb_{1,1}$ получали закалкой на вращающемся медном диске со скоростью $2\cdot10^5$ К/сек из расплава. ТО сплавов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 523-823 К в течение 10 мин для каждой из них. ИФО проводили на установке УОЛП-1 излучением ксеноновых ламп в вакууме $5\cdot10^{-3}$ Па, при этом пакеты импульсов были длительностью от 0,1 до 2 сек, что соответствовало плотности потока поступающей на образец энергии излучения ($E_и$) от 5 до 25 Дж/см^2.

Показано идентичность воздействия ТО и ИФО на фазовые превращения в аморфных сплавах и на процесс формирования нанокристаллической структуры. При обоих видах обработки происходит упрочнение вследствие образования нанокристаллической структуры.

Эффект ИФО проявляется в упрочнении аморфных сплавов с сохранением пластичности. Сплавы сохраняются пластичными до Еи= 15 Дж/см^2, при котором Нм/Нам (Нм, Нам - микротвердость сплава после ИФО и исходная, в аморфном состоянии) составляют значения 1,45 и 1,56, соответственно для $Fe_{82,1}P_{16,8}Nb_{1,1}$ и $Fe_{80,5}P_{18,4}Nb_{1,1}$. Природа эффекта связана с инициированием частичной нанокристаллизации малодозным облучением. Кристаллизация сплава происходит с выделением преимущественно наноразмерных равновесных фаз и небольших количеств метастабильных фаз, содержание которых уменьшается с увеличением плотности потока энергии облучения. Увеличение скорости зародышеобразования кристаллических фаз при ИФО позволяет иметь большую их плотность при меньших размерах, что способствует увеличению прочности при сохранении пластичности сплава.

Предложена физическая модель кристаллизации аморфных сплавов под действием ИФО, заключающаяся в изменении структуры атомного кластера аморфного сплава.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ–4828.2010.3), Программы Рособразования «Развитие научного потенциала высшей школы» (№1.13.09).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ВТ 1-0, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

М.А.Лазебная, Ю.Р.Колобов, М.В.Астахов, Г.В.Храмов

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгородский государственный университет, г. Белгород, lazebnaya@bsu.edu.ru, kolobov@bsu.edu.ru, *khramov@bsu.edu.ru*

Сокращение сроков реабилитации пациентов после имплантации металлических протезов на основе титана ВТ 1-0, обладающих хорошими механическими и биосовместимыми свойствами, возможно за счет создания шероховатого или пористого рельефа. Установлено, что это приводит к увеличению адгезии остеобластов, повышению скорости их пролиферации, а, следовательно, и ускореию процесса роста костной ткани. Для этого в настоящее время используется большое количество методов – механическая обработка, травление поверхности, электроплазменные и другие. Немаловажная роль среди них отводится методу микродугового оксидирования (МДО), который позволяет не только получать покрытия с хорошо развитой системой пор (диаметр порядка нескольких мкм), обладающих отличной адгезионной прочностью к подложке, но и модифицировать поверхность биосовместимыми элементами за счет использования в электролитах МДО соответствующих соединений. Еще один путь направлен на формирование на поверхности имплантатов нано- или микроразмерных слоев кальций-фосфатных материалов, в первую очередь речь идет о гидроксиапатите ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), который образует неорганическую матрицу костной ткани человека.

Комбинация указанных направлений приводит к возможности «выращивания» нанокристаллов кальций-фосфатных материалов в пористой системе, предварительно сформированной методом микродугового оксидирования.

Для проведения эксперимента были использованы образцы, изготовленные из титана ВТ 1-0. Для формирования пористых покрытий была выполнен процесс МДО в щелочном электролите, содержащем также силикат и гидрофосфат натрия.

Для получения слоев кальций-фосфатных материалов образцы предварительно выдерживались в насыщенном растворе гидроксида кальция. Часть образцов после чего помещались в 0,1 М раствор гидрофосфата натри, время экспозиции и температура в эксперименте варьировалась. Другой способ был направлен на осаждение кристаллов из газовой фазы. Для этого образцы, предварительно выдержанные в насыщенном растворе гидроксида кальция, помещались в эксикатор, атмосфера которого насыщена парами ортофосфорной кислоты.

Результаты эксперимента свидетельствуют о перспективности и возможности получения слоев биоактивных материалов непосредственно в пористой системе, полученной предварительно, минуя стадию синтеза гидроксиапатита.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЧНОСТНЫХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРО-НАНО-СТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЛОПАТОК ГТД С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ

А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, г.Москва
lepeshkin.ar@gmail.com

Для обеспечения работоспособности высокоэффективных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) и установок (ГТУ) новых поколений необходимо создание новых теплозащитных покрытий. Наиболее эффективная защита материала детали от теплового потока с помощью ТЗП происходит в случае использования керамических покрытий на основе диоксида циркония ZrO_2. Однако весьма проблематичны вопросы долговечности, поскольку сопротивление разрушению этих покрытий при растяжении очень низкое, а в условиях эксплуатации в покрытиях возникают напряжения от воздействия центробежных сил и знакопеременные термические напряжения при термоциклическом нагружении. Среди множества технологий нанесения покрытий лучшую теплозащиту при высоком сопротивлении термомеханической усталости обеспечивает электронно-лучевой метод. С помощью указанного метода образуется керамическое покрытие микро-нано-столбчатой структуры на поверхности металлического подслоя (промежуточного жаростойкого покрытия) рабочей лопатки турбины ГТД.

В данной работе приведены особенности прочностных и теплофизических свойств и напряженного состояния микро-нано-структурного керамического покрытия ZrO_2 лопатки ГТД с учетом того, что в условиях эксплуатации материалы лопатки и керамического ТЗП нагружены центробежными и газовыми силами и работают в условиях газопламенной среды. Деформация подслоя под действием центробежных сил совместно с температурной деформацией сопровождается увеличением расстояния между ножками столбчатого покрытия, сросшаяся поверхность которого при этом растрескивается на блоки и одиночные столбики. Под действием центробежных сил ножки волокон (столбиков) покрытия подвергаются изгибу. Низкая прочность керамики при растяжении ($\sigma_B \leq$ 50-150 МПа) приводит к разрушению покрытия. Поэтому расчет максимально допустимой толщины “столбчатого“ ТЗП должен проводиться с учетом температуры эксплуатации и центробежных нагрузок, а также конфигурации столбиков ТЗП. На основе расчетов напряженного состояния с учетом конусности столбиков получены распределения напряжений по высоте одиночных столбиков и столбиков, находящихся в блоках, керамического покрытия при воздействии центробежных сил. При расчете НДС столбиков в блоках использовалась гипотеза плоско-параллельного движения. При нанесении тонкого металлического слоя на поверхности керамического покрытия изгибные напряжения в основании столбиков снижаются.

Получены и уточнены теплофизические и теплозащитные свойства микро-нано-структурных керамических покрытий на основе диоксида циркония с использованием газопламенного нагрева, близкого к условиям эксплуатации.

ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ФТОРИДОВ ЩЗЭ МЕТОДОМ MOCVD С ПАРАМИ ВОДЫ

А.М. Макаревич, А.Е. Щукин, С.В. Самойленков, Н.П. Кузьмина

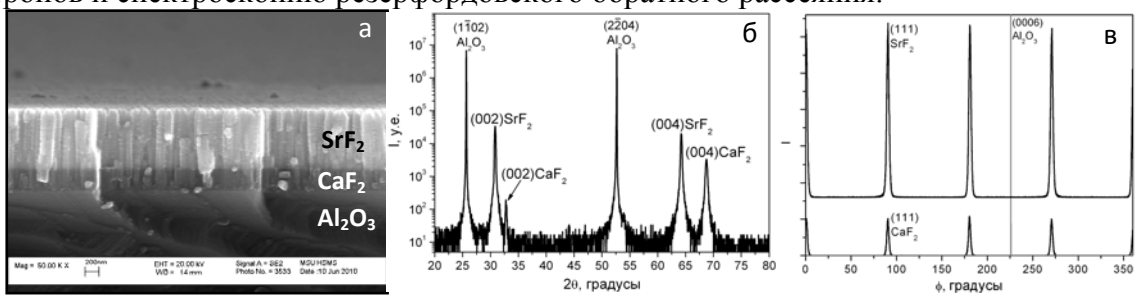
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва, makarevich@inorg.chem.msu.ru

Метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) является одним из основных методов получения тонкопленочных материалов, так как позволяет проводить осаждение эпитаксиальных пленок на большие площади с высокой скоростью, не требуя при этом сложного оборудования. Однако к настоящему времени количество работ, связанных с нанесением фторидных пленок методом MOCVD, очень мало, при этом все они основаны на использовании агрессивных фторирующих реагентов, что осложняет распространение этих методов на производственный масштаб.

Данная работа посвящена развитию нового метода осаждения эпитаксиальных пленок фторидов ЩЗЭ с использованием в качестве прекурсоров летучих фторированных металл-органических соединений ЩЗЭ. Такой подход позволяет реализовать одноисточниковый вариант MOCVD, что значительно упрощает конструкцию установки и технологию нанесения пленок. Для уменьшения степени загрязнения пленок углеродом и повышения скорости их роста осаждение проводили с использованием дополнительного реагента – паров воды. Процесс пирогидролиза облегчает «мягкое» разложение органической части молекул прекурсора, что способствует увеличению скорости роста пленки и удалению из нее органических примесей.

Осаждение пленок фторидов ЩЗЭ при низких температурах методом MOCVD с парами воды приводило к образованию наноструктурированных пленок, ориентация и морфология которых зависела от ЩЗЭ, подложки, скорости осаждения, температуры реактора. Для получения плотных пленок проводили дополнительный отжиг в инертной атмосфере, что приводило уменьшению шероховатости пленок и улучшению их текстуры.

Получены эпитаксиальные наноструктурированные пленки фторидов ЩЗЭ (10-1000 нм) на монокристаллических подложках (00l)$SrTiO_3$ и R-Al_2O_3 при температурах осаждения от 350 до 400°C. Показана возможность получения фторид-фторидных и фторид-оксидных гетероструктур. Для анализа пленок использовали методы РФА, РСМА, СЭМ, АСМ, дифракцию обратноотраженных электронов и спектроскопию резерфордовского обратного рассеяния.



Эпитаксиальные наноструктурированные пленки SrF_2/CaF_2/R-Al_2O_3 (400°C): фотография скола гетероструктуры (а); ретгенограммы в геометрии θ/2θ (б) и ϕ-сканирования (в).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ

Е.В. Медведева, С.С. Александрова, Т.А. Белых

Институт электрофизики УО РАН, г. Екатеринбург, lena_p@bk.ru

В докладе приводятся результаты изучения наноструктурных состояний, возникающих в приповерхностных объемах ГЦК-металлов в процессе ионного облучения. Для диагностики таких состояний был применен метод полевой ионной микроскопии. Для анализа дефектной структуры облученного материала привлекался специально разработанный компьютерный программный комплекс, позволяющий моделировать полевые ионные изображения. Объектом взаимодействия с ускоренными пучками ионов аргона (E=20 кэВ, флюенс 10^{17} ион/см^2 и плотность тока 200 мкА/см^2) служила чистая платина (99.98 %). Бомбардировка ускоренными ионами производилась в направлении, параллельном оси образца-острия.

Эффект наноструктурирования, как поверхности, так и приповерхностного объема ионно-имплантированной платины изучен в зависимости от расстояния от облученной поверхности. Изучение соответствующих экспериментальных данных позволило определить размеры блоков, обнаружено, что характер распределения блоков по размеру определяется расстоянием от облученной поверхности. В приповерхностных слоях облученного материала средний размер блоков составляет около 1 нм. При удалении от облученной поверхности размер блоков монотонно возрастает, и на расстоянии 20 нм от поверхности средний размер блоков составляет более 3 нм. Применение компьютерного моделирования ионных изображений позволило получить информацию об углах разориентировки наноблоков. Установлено, что границы блоков являются малоугловыми, величина угла разориентировки не превышает 6±2°. Можно предположить, что блочная структура при облучении образуется путем формирования дислокационных стенок при превышении критической величины плотности дислокаций, являющихся результатом эволюции точечных дефектов [1], в объеме материала.

Установлено, что оптимальным режимом для создания наноструктурированного приповерхностного слоя в Pt является облучение до флюенса F=10^{17} ион/см^2. При таком режиме облучения, с одной стороны, формирование наноблочной структуры наблюдается, в отличие от F=10^{16} ион/см^2 [2], на значительных (не менее 20 нм) расстояниях от облученной поверхности, а с другой стороны, не сопровождается образованием вакансионных пор, которые мы наблюдали при F=10^{18} ион/см^2 [3]. Ионно-лучевое формирование таких наноструктурных состояний может оказаться перспективным для создания материалов с улучшенными поверхностными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-96003-р_урал_а).

Список литературы

1.М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1971.—367 с.

2.В.А. Ивченко, Е.В. Медведева. // Изв. Вузов. Физика. 2009. № 8/2, с. 410-412.

3.В.А. Ивченко, Е. В. Медведева // Известия РАН. Серия физическая, 2010, том 74, № 2, с. 287–290.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНО- И СУБМИКРОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

А.И. Лотков[1], С.Н. Мейснер[1], Н.С. Сочугов[2], А.А. Соловьев[2], В.П. Сергеев[1], А.Р. Сунгатулин[1], Л.Л. Мейснер[1,3], Ю.П. Миронов[1],С. В. Мачнев[3]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, [2]Институт Сильноточной Электроники СО РАН, [3]Томский государственный университет, г. Томск, msn@ispms.tsc.ru

Методы ионно-плазменного магнетронного осаждения покрытий на поверхность металлических материалов в настоящее время получили широкое распространение в связи с их высокой эффективностью и интенсивным развитием приборной базы. Вместе с тем создание покрытий с высокими параметрами пластичности и прочности, коррозионностойких, имеющих высокие адгезионные свойства связано с проведением экспериментальных исследований градиентных структурных состояний, формирующихся в результате ионно-плазменных обработок в приповерхностных слоях материалов.

Цель настоящих исследований – изучение закономерностей формирования нано- и субмикроструктурных слоев, возникающих в результате ионно-плазменного магнетронного формирования покрытия из кремния на поверхность никелида титана и их ионной модификации.

Приведены результаты исследований структуры приповерхностных слоев никелида титана с покрытиями из кремния, полученных в режимах импульсного магнетронного осаждения и подвергнутых далее модификации потоками ионов кремния для сохранения заданного химического состава на поверхности образцов. Методом Оже-электронной спектроскопии изучено распределение концентрации атомов Si, Ti, Ni и атомов примесей (C, O) в покрытии и приповерхностных слоях материала-основы из никелида титана. Установленно, что толщина покрытий зависит от режимов магнетронного осаждения и может контролируемо изменяться от 70 нм до 350 нм. Из анализа картин дифракции обратнорассеянных электронов выявлено, что в слое материала-основы, прилежащем к покрытию, наблюдается фрагментация исходной зёренной структуры на глубину до 50 микрометров и некоторое увеличение доли зерен ориентированных в направлении оси экструзии исходного слитка. Рентгеноструктурный анализ методом скользящего пучка показал, что после магнетронного осаждения в прилежащих к покрытиям слоях никелида титана наблюдаются большие значения микродеформации кристаллической решетки B2-фазы. При этом вдоль нормали к поверхности $\varepsilon>0$ ($\varepsilon=+0.9\%$, деформация растяжения), а в направлении, параллельном плоскости поверхности, $\varepsilon<0$ (деформация сжатия).

Работа выполнена по проектам СО РАН № III.20.2.1. (2010–2012), №57 (2009–2011), Государственному контракту № 16.740.11.0140.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕСИММЕТРИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ГРАНИЦАХ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк, melnik@depm.fti.ac.donetsk.ua

Процессы массопереноса в тонких металлических пленках, в частности, золота и меди представляют в настоящее время существенный интерес. Это обусловлено активным применением данных пленок в микроэлектронной промышленности. Сегрегация примесей на границах пленок влияет на механические и резистивные свойства данных объектов. Наиболее распространены пленочные структуры, где примесесодержащая пленка имеет небольшую, порядка микронной, толщину и по обе стороны пленки находятся разнородные материалы. В данном случае самый простой пример – подложка с одной стороны пленки и свободная поверхность с другой стороны. Но гораздо чаще образцы имеют многослойную структуру и, соответственно и процесс выхода примесей на границы раздела слоев обретает новые характеристики.

Рассмотрены особенности сегрегации примеси Au, Ag на границах тонкой медной пленки, разделяющей два различных твердотельных материала. Проведен теоретический и численный анализ кинетики перераспределения примеси в самой пленке и на ее границах. В работе учитывалось, что границы пленки различаются как энергетическими характеристиками (разности энергий атома примеси в глубине материала и в сегрегационных слоях на каждой из границ, и энергии взаимодействия между примесными атомами в соответствующих сегрегационных слоях), так и структурными (от них зависит число мест в сегрегационном слое, которое может быть занято атомами примеси, иными словами, наличие или отсутствие борьбы за места между атомами примеси в сегрегационном слое).

Получены временные зависимости концентрации примеси на границах пленки и концентрационный профиль в ее толщине. Определены критерии реализации различных вариантов развития процесса в зависимости от энергии взаимодействия атомов примеси с границами и другими атомами в сегрегационном слое и температуры. Проведены оценки времени, необходимого для опустошения слоев примесесодержащего материала, прилегающих к границам, и ширины обедненной зоны.

1.Слезов В.В., Давыдов Л.Н., Рогожкин В.В. Кинетика сегрегации примеси на границах зерен в поликристаллах. I. Слабый раствор // ФТТ. - 1995. - Т.23. - №12. - С.3565-3579.

2.Фельдман Э.П., Фурсова Т.Н., Юрченко В.М. Формирование адсорбционной пленки примесей на границе тонкого слоя твердого раствора. // Металлофизика. - 1992. - т.14. N4. - с. 28-34.

3.Jian-Min Zhang, Bo Wang and Ke-Wei Xu // PRAMANA — journal of physics. – 2007. -V.69. – No.4. – P.603.

4.Leicek P., Krajnikov A.V., Ivashchenko Yu.N. et al. Anisotropy of interfacial segregation: grain boundaries and free surfaces // Surf.Sci. - 1992. - V.269/270. - P.1147-1151.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CoP-CoNiP ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Е.Б. Модин[1], О.В. Войтенко[1] , А.П. Глухов[1], А.В. Кириллов[1], Е.В. Пустовалов[1], В.С. Плотников[1], С.С. Грабчиков[2], Л.Б. Сосновская[2]

[1] *Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток*
[2] *Объединенный институт ФТТиП НАН Беларуси, г. Минск*
modin@lemoi.phys.dvgu.ru

Процессы структурной релаксации представляют большой научный интерес, поскольку они влияют на физические свойства материала - механические, электрохимические, магнитные и другие [1]. Для изучения процессов структурной релаксации и начальной стадии кристаллизации использовались прямые методы наблюдения: высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция электронов.

Были исследованы тонкие пленки аморфных сплавов системы CoP-CoNiP, полученные методом электролитического осаждения. Данные сплавы представляют собой перспективный класс материалов с уникальными сочетанием магнитных, электрофизических, механических свойств [2, 3].

Электронно-микроскопические исследования структуры проводились в просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 200FE. Для “in-situ” экспериментов по нагреву и охлаждению образцов использовались специализированные двухосевые держатели Gatan 652 с возможностью нагрева до 1100°C и Gatan 636 с возможностью охлаждения до -170°C. Нагрев осуществлялся с постоянной скоростью 1-2 °C/мин до максимальной температуры T=300°C, а так же ступенчато, с шагом 50°C, изотермический отжиг проводился при T=250°C в течении 30 мин. Охлаждение образцов происходило по двум схемам – с максимальной скоростью порядка 70°C/мин. и ступенчато, со скоростью 10 °C/мин. Наблюдение за динамикой структуры в процессе нагрева и охлаждения проводилось в режиме дифракции и ПЭМ режиме. Для автоматизации эксперимента была написана управляющая программа, позволяющая задать все необходимые параметры (максимальная температура, скорость нагрева и охлаждения, ток и др.) и записывать ход эксперимента. Для измерения диаметра первого диффузного кольца в сериях картин электронной дифракции разработана компьютерная программа с использованием графических процессоров.

Результаты экспериментов по нагреву пленок в колонне микроскопа в режиме дифракции можно сделать вывод, что процессы кристаллизации в образцах сплавов CoP и CoNiP начинаются уже при температуре около 200°C. Можно заметить, что, как правило, областями начальной кристаллизации являются границы неоднородностей в структуре пленки, такие как флуктуации плотности, возможно, флуктуации химического состава пленки и различные структурные дефекты - поры, трещины, неоднородности по толщине пленки.

1.Грабчиков С.С., Аморфные электролитически осажденные металлические сплавы // Минск: Изд. центр БГУ,2006. – 186 С.

2.Крысова, С.К. Исследование структурных неоднородностей в аморфном сплаве никель-фосфор / С.К. Крысова, В.В. Набережных, И.Н. Мошенская // Изв. Вузов. Сер. Черная металлургия. – 1984. – № 7. – С. 92 - 94.

3.Kullmann U., Dietz G. J.Apple Phys.Vol.24, № 3,1981, p.239-243.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

Е.Б. Модин, О.В. Войтенко , А.В. Кириллов, А.С.Заиченко, С.А.Царев, Н.Б.Кондриков

Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток
modin@lemoi.phys.dvgu.ru

Пористые упорядоченные оксидные слои на поверхности алюминия и титана, сформированные электрохимическим методом представляют научный интерес как модель упорядоченных наноструктур, в которых осуществляется возможность исследования физических свойств отдельных наноэлементов на основе изучения массива таких наноэлементов. С практической стороны интерес обусловлен возможностью получения на их основе материалов микро и оптоэлектроники, темплатов для синтеза, нанокристаллов и нанопроволок, использования их как подложек для нанокатализа и фотокатализа, а так же в качестве калибровочных систем для зондовой и электронной микроскопии.

Исследования структуры поверхности проводились методом растровой электронной микроскопии на приборе Zeiss CrossBeam 1540 EX. Серии образцов были получены методом электроокисления титана в водных и водно-органических электролитах и алюминия в водных растворах при различных параметрах тока и напряжения. В качестве электролита для анодного окисления титана был использован 0.25М раствор NH_4F в глицерине с объёмной долей H_2O 20%. Для анодного окисления алюминия был использован 0.3 М раствор $H_2C_2O_4$ (щавелевой кислоты) в воде.

В результате были получены трубчатые и пористые оксидные наноструктурированные образования на поверхности титана и алюминия. При окислении алюминия был получен «быстрый режим» в ходе которого формирование структур на поверхности происходит за малые, по сравнению с традиционными многочасовыми процессами, промежутки времени плотность тока при этом достигает 2А/см^2.

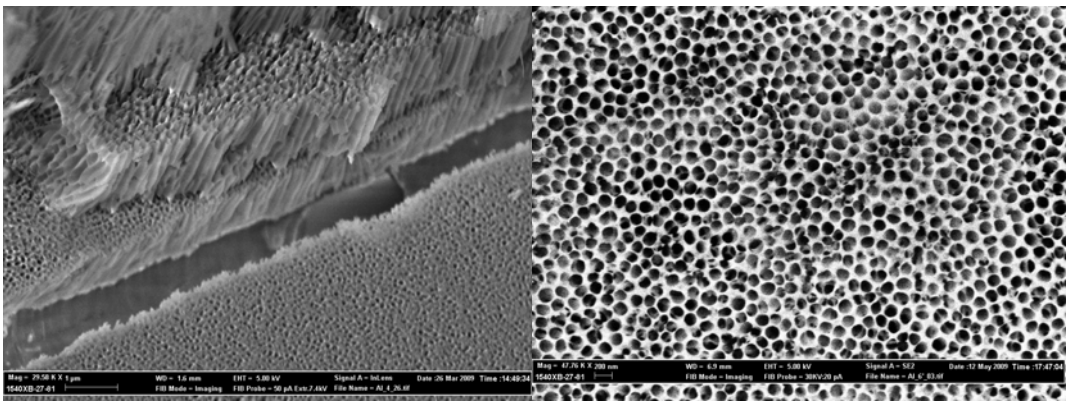


Рис. 1 Массивы наноструктурированных оксидных слоев на поверхности алюминия. Размер пор в оксидной пленке 150Нм

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА

Л.Л. Мейснер[1,2], М.Г. Остапенко[A], А.И. Лотков[1], Е.Ю. Гудимова [2]

[1] *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН*
[2] *Томский государственный университет, г. Томск*
artifakt@ispms.tsc.ru

Известно, что формирование субмикро- и наноструктурных покрытий, а также модификация тонких поверхностных слоев никелида титана электронно-ионно-лучевыми методами позволяет эффективно изменять его физико-механические и химически свойства, в том числе повышать коррозионную стойкость. Это связано с формированием особых неравновесных структурно-фазовых состояний, локализованных в области воздействия заряженными пучками. Их глубокое изучение возможно только с использованием прямых структурных методов исследования, наиболее мощными среди которых, несомненно, являются современные методы рентгеноструктурного анализа.

Целью работы является исследование структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях никелида титана с тонкими однокомпонентными покрытиями из молибдена и тантала, нанесенными методом магнетронного напыления.

В качестве материала–подложки выбран сплав $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$. Все образцы были разделены на 4 группы в зависимости от первоначально выбранной толщины покрытий (обозначенные, как 200Mo/TiNi, 400Mo/TiNi, 200Ta/TiNi, 400Ta/TiNi, соответственно). Магнетронное напыление проводилось на установке КВАНТ-М (РИТЦ при ИФПМ СО РАН). Рентгеновские исследования структурно-фазовых состояний и определение параметров атомно-кристаллических структур фаз, формирующихся в покрытиях, интерфейсе и приповерхностных слоях подложки из TiNi проводили с использованием дифрактометров ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) по симметричной и асимметричной схемам Брэгга–Брентано с изменением угла скольжения α от 12° до 3° в CoK_{α}-излучении. Обнаружено, что на рентгеновских дифракционных картинах образцов с покрытиями, полученных при симметричных и асимметричных съемках, не наблюдалось других фаз кроме фазы B2 материала подложки (TiNi) и ОЦК фазы материала покрытия (ОЦК–Mo либо ОЦК–Ta). Оказалось, что фазы ОЦК–Mo и ОЦК–Ta, независимо от толщины покрытий, имеют параметры решеток большие, чем соответствующие эталонные значения. Обнаружено, что ширина рентгеновских линий фаз ОЦК-Mo и ОЦК-Ta на соответствующих рентгенограммах значительно превышает ширину линий B2-фазы TiNi. Установлено, что исходная структура покрытий из Mo, независимо от их толщины, характеризуется сравнительно большими размерами ОКР D ($D \geq 100$ нм), то есть является субмикрокристаллической. Напротив, исходная структура покрытий из Ta, является нанокристаллической: характеризуется значительно меньшими размерами ОКР ($D \approx 30 \div 90$ нм), изменение величины которых коррелирует с ростом толщины покрытий.

Работа выполнена по проектам СО РАН № III.20.2.1. и №57, Государственному контракту № 16.740.11.0140 и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Ж.И. Беспалова, И.Н. Паненко, В.А. Клушин

Южно–Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск
ilyapanenko@mail.ru

Существенно повысить эксплуатационные свойства деталей из алюминиевых сплавов возможно путем создания на их поверхности оксидного слоя. Эффективным способом получения такого слоя является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет формировать на поверхности алюминия и его сплавов покрытия широкого спектра назначения. Весьма перспективными могут быть оксидно – фторопластовые покрытия (Пк), обладающие высокими коррозионными, антифрикционными и износостойкими свойствами.

Целью данной работы является получение МДО – покрытий, обладающих повышенными коррозионно – и износостойкими свойствами..Для получения Пк на поверхности алюминия Д-16 процесс МДО последовательно проводили в трех группах растворов. Они содержали гидроксид и метасиликат натрия в порядке возрастания в них щелочности и концентрации солей. Для нанесения микродугового Пк на сплав Д-16 использовали асимметричный импульсный ток с длительностью пачек импульсов анодных 50 мс, катодных 40 мс и паузами между ними 10 мс, соотношением анодного и катодного токов 1,1:0,9. Обще время оксидирования одного образца 30 мин.

Проведенные исследования показали, что введение в состав разработанного электролита коллоидного графита и суспензии фторопласта приводит к соосаждению данных компонентов электролита с МДО – покрытиями. Факт их соосаждения с оксидными Пк был установлен с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Содержание фтора в Пк составило 16,3 %, а графита 10,6 % (масс). Присутствие этих компонентов в Пк увеличило защитные свойства материала основы в 10 - 15 раз, а сопротивление механическому износу в 3 раза. Размер частиц, заполняющих поры, имеет наноразмеры в интервале 100 – 154 нм. Следовательно, возникает реальная возможность повышения функциональных свойств Пк. На базе оптимального состава электролита и режимов электролиза были также получены Пк, содержащие оксиды марганца, марганецсодержащие твердые оксидные растворы и шпинели. Марганецсодержащие Пк могут быть использованы для очистки газов от оксида углерода или углеводородов, газовых выбросов автомобилей, двигателей внутреннего сгорания, работающих в подземных условиях.

Уже доказано высокая каталитическая активность таких катализаторов в реакции конверсии $CO \rightarrow CO_2$ для Пк, в состав которых входят Mn_2O_3 и Mn_3O_4. Каталитическая активность композиционных материалов будет зависеть от количества марганца в покрытии и морфологии его поверхности. Катализаторы, полученные на твердой основе методом МДО, обладают более высокоразвитой удельной поверхностью и содержат значительно большее количество марганца (до 25 %), по сравнению с низким содержанием в классических катализаторах (около 5 %). И как показали исследования, коррозионная устойчивость и защитная способность марганецсодержащих Пк особенно высока в щелочных средах. Стойкость основы возрастает более, чем в 10 раз.

ОКСИДНЫЕ ПЛЁНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ Ta_2O_5/TiO_2

А.Е. Комлев, В.В. Плотников, В.И. Шаповалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург

vivatrubin@yahoo.com

В современной электронике стоит задача создания *high-k* диэлектриков. В качестве такого материала могут быть использованы твёрдые растворы оксидов (Ta_2O_5 – TiO_2, Ta_2O_5 – Al_2O_3, TiO_2 – Al_2O_3 и др.) и оксидные плёночные гетероструктуры (Ta_2O_5/HfO_2, Ta_2O_5/TiO_2 и др.). Так, в гетероструктуре Ta_2O_5/HfO_2 с несколькими десятками пар слоёв толщиной 5–20 нм удалось получить плавное изменение диэлектрической проницаемости от 16 до 25 [1].

В данной работе исследуются гетероструктуры типа Ta_2O_5/TiO_2. Известно, что плёнки Ta_2O_5 обладают низкими токами утечки (~10^{-9} А/см^2), высокой тепловой стабильностью электрофизических свойств и высокой электрической прочностью (до 2 МВ/см). Однако диэлектрическая проницаемость ε этих плёнок не слишком высока (~ 25–30). Плёнки TiO_2 обладают более высокими токами утечки (~10^{-6} А/см^2), но имеют величину $\varepsilon \leq 100$. В некоторых работах [2], [3] отмечено, что для плёнок твёрдых растворов $(Ta_2O_5)_{1-x}(TiO_2)_x$ получены значения ε ~45–50, которые сильно зависят от величины x. В литературе имеются отрывочные сведения о том, что в плёночной гетероструктуре Ta_2O_5/TiO_2 при низком токе утечки можно добиться более высокого значения ε, подбирая количество и толщину слоёв.

Среди методов осаждения таких структур наиболее эффективным является реактивное магнетронное распыление на постоянном токе. Этот технологический метод позволяет, во-первых, с помощью двух магнетронных источников изготовить многослойную плёночную структуру в одном технологическом цикле. Во-вторых, после осаждения, как указывается в большом количестве работ, кристаллические фазы в структуре не обнаруживаются. В таких структурах отсутствуют токи утечки, обусловленные границами зёрен. В-третьих, осаждая плёнки в режиме малых рабочих токов, можно добиться высокого качества границ между отдельными слоями.

В работе с помощью реактивного магнетронного распыления на постоянном токе были получены плёночные гетероструктуры Ta_2O_5/TiO_2, содержащие до четырёх пар слоёв толщиной до 100 нм каждый. Проведённые исследования показали, что электрофизические свойства полученных образцов значительно зависят от числа и толщины слоёв.

Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00845-а).

1. Tailoring the dielectric properties of HfO_2-Ta_2O_5 nanolaminates / K. Kukli, J. Ihanus, M. Ritala [et. al] // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68, N. 24. – P. 3737–3739.

2. Dielectric property of (TiO2)*x*-(Ta2O5)1-*x* thin films / J.-Y. Gan, Y. C. Chang, and T. B. Wu // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, N. 3. – P. 332-334.

3. Simulation and dielectric characterization of reactive dc magnetron cosputtered $(Ta_2O_5)_{1-x}(TiO_2)_x$ thin films / J. Westlinder, Y. Zhang, F. Engelmark, [et. al] // J. Vac. Sci. Technol. B – 2002. – V. 20, N. 3. – P. 855-861.

АТОМНО-МАСШТАБНОЕ УПРАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВЫМ РОСТОМ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

Н.И. Плюснин[1, 2]

[1] *Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,*
[2] *Владивостокский университет экономики и сервиса, г. Владивосток*

Рассмотрена проблема управления ростом первых атомных слоев металл-полупроводниковых наногетероструктур при физическом осаждении на подложку в вакууме. Приведен обзор важнейших экспериментальных и теоретических результатов, полученных нами в рамках данной проблемы в системе переходной 3d металл-кремний. Исследовалось формирование эпитаксиальных или атомно-резких границ раздела, методы измерения и влияние параметров управления (температура подложки, температура пара, скорость осаждения) на формирование границы раздела. Сделано обобщение экспериментальных результатов, полученных при одинаковых или близких условиях эксперимента. Развиты теоретические и методологические подходы к данной проблеме и рассмотрены перспективы дальнейших исследований.

Работа частично подержана Министерством Образования и Науки Российской Федерации (проект РНП.2.1.1.6441)и Российским Фондом Фундаментальных исследований (проект 08-02-99078-р_офи).

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ МЕДИ ИЗ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ФОРМИАТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

М.С. Поляков[1], А.М. Бадалян[1], В.В. Каичев[2], О.В. Поляков[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, max_pol@list.ru*

[2]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск*

Новые физико-химические процессы осаждения металлических наноразмерных структур на поверхности твердых тел представляют собой основу для развития целого ряда современных технологий микроэлектроники, гетерогенного катализа, синтеза новых оптоэлектронных материалов и т.п. Одним из перспективных методов конформной металлизации поверхностей со сложными рабочими рельефами является разработанный относительно недавно метод совмещенного синтеза-переноса (ССП) [1,2] как развитие традиционной технологии MO-CVD. Сущность предложенного подхода состоит в объединении в одном объеме реактора двух процессов: синтеза летучего металлокомплекса и его переноса на подложку с последующим образованием слоя на ее поверхности. Метод ССП показал свою эффективность при формировании металлических слоев различных малоразмерных комплексов меди, образующихся при пропускании летучих реагентов-предшественников (летучих прекурсоров) через мелкодисперсную насыпку из медьсодержащих твердых компонентов (нелетучих прекурсоров) [2].

Выбор прекурсоров, методов их активации и условий осаждения слоя в ССП-процессе является определяющим характеристики целевого материала. Значительным преимуществом здесь является возможность применения неравновесных процессов активации прекурсоров и зоны синтеза слоя, а также возможность генерации и использования для синтеза материала слоя метастабильных летучих металлокомплексов, получение и выделение которых в чистом виде затруднительно. Более того, принцип ССП конструктивно позволяет разместить в едином реакционном объеме и попеременно подключать несколько комбинаций реагентов-предшественников, формируя, таким образом, структуры слоев различного назначения за одну технологическую операцию.

Наилучшие по качеству тонкие слои меди на кварцевых и кремниевых подложках получены при генерации формиатных комплексов с применением паров муравьиной кислоты и насыпки мелкодисперсной смеси металлической меди и оксида меди в соотношении 1:1. Вместе с термической активацией подложки применена плазменная активация зоны синтеза слоя с использованием СВЧ-разряда.

Характеризация слоев осуществлялась комплексом современных инструментальных методов, в том числе оптической и рентгенофотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и дифракции синхротронного излучения.

Литература

1.Поляков О.В., Бадалян А.М. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 5. С. 60-62.

2.Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф., Каичев В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 6. С. 36-45.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОПЛЕНКИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОКА

Л.Н. Потехина, М.А. Калашникова

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета, г. Энгельск
larisa_potehina@mail.ru

Для повышения конкурентоспособности отечественной молочной промышленности необходима углубленная переработка молока с выделением и использованием всех входящих в него компонентов. Внедрение технологий глубокой переработки молока позволит производителям молочной продукции использовать дорогостоящее сырье в несколько раз эффективнее, чем в настоящее время. Технология глубокой переработки молока включает в себя, прежде всего, извлечение и фракционирование белков из вторичного молочного сырья (ВМС) (сыворотки и пахты). Продукты, которые можно произвести из сывороточных белков и их отдельных фракций, пользуются повышенным спросом на рынке, который опережает спрос на традиционные молочные продукты.

Белки являются наночастицами, размер которых находится в диапазоне 15-50 нм, поэтому извлечение и фракционирование белков должно осуществляться с помощью нанотехнологий. Широкое внедрение этих технологий сдерживается недостаточным количеством разработок фильтрационных наномембран определенного функционального назначения.

Целью работы являлось создание и исследование полимерных пористых нанопленок (наномембран), основным функциональным назначением которых является извлечение сывороточных белков из ВМС.

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к таким мембранам, являются: высокая разделяющая способность и удельная производительность; инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси; стабильность свойств во времени; приемлемая механическая прочность и сравнительно низкая стоимость.

Так как при переработке ВМС нанопленки работают в контакте с пищевым сырьем, то они должны быть гигиенически безопасными. Этим требованиям в наибольшей степени соответствует природный полимер – целлюлоза и производные из нее материалы, в частности - вторичные ацетаты целлюлозы (ВАЦ). Разработаны полимерные пленочные наномембраны на основе ВАЦ с модифицирующими наполнителями (бикарбонат натрия и активный уголь) и порообразователем (этиловый спирт).

Изучены структура и свойства формовочных растворов и самих наномембран, а также их эксплуатационные характеристики при работе с творожной сывороткой.

Главным преимуществом разработанного подхода является то, что за счет целенаправленного изменения рецептур формующих смесей для изготовления мембранных материалов удается оптимизировать структуру и эксплуатационные характеристики нанопленок заданного функционального назначения.

Выделения белков в чистом виде может быть широко применено в фармацевтической промышленности, в производстве продуктов для детского питания и т.д. Фракционирование сывороточных белков позволит наладить производство дорогостоящих, закупаемых по импорту, лекарственных препаратов (β-лактоглобулина, α-альбумина, иммуноглобулина, лактоферрина и т.д.).

ПОСТРОСТОВАЯ МОДИФИКАЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

А.М. Прудников, А.И. Линник, В.Н. Варюхин, Л.Н. Олицкий, В.В. Бурховецкий

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАНУ, г. Донецк, prud@fti.dn.ua

Новые углеродные наноматериалы, такие как однослойные и многослойные нанотрубки, графитовые нановолокна и структуры на их основе являются перспективными материалами в качестве водородных хранилищ, электродов для топливных ячеек, эмиттеров электронов, ультрафильтрационных мембран и пр., а также в качестве носителей массива ферромагнитных нанопроводов, обладающих уникальными свойствами [1]. При этом немаловажным фактором является приближение нитрид-углеродного материала к сверхтвердому соединению β-C_3N_4.

Недавно методом магнетронного распыления углерода в атмосфере азота удалось получить пленочные наноструктуры, имеющие столбчатое строение и не требующие применения металлических катализаторов [2]. При анализе возможности практического использования этих материалов необходимо изучить их термическую устойчивость и те структурные изменения, которые они испытывают при воздействии высоких температур.

В настоящей работе методами термогравиметрического анализа (TGA), оптической спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu UV-2450) и сканирующей электронной микроскопии (JSM-6490 LV) в условиях нормальной атмосферы изучено влияние кратковременного нагрева-охлаждения на модификацию структуры пленок нитрида углерода CN_x и их спектров поглощения в ультрафиолетовом (УФ) и видимом диапазоне.

В зависимости от условия роста (температура подложки, состав газовой атмосферы, интенсивность травящих процессов и др.) в работе получали три принципиально различных типа пленок: графитоподобные, алмазоподобные и наноструктурные.

Проведенные исследования пленок нитрида углерода CN_X показали, что упомянутая термообработка приводит к постепенной потере массы пленки и соответствующему уменьшению оптической плотности. При этом спектры поглощения заметно трансформируются. Как показала сканирующая электронная микроскопия и термогравиметрия, алмазоподобные пленки нитрида углерода CN_X состоят из двух фаз: плотноупакованной колонарной и аморфной. Кратковременная термообработка пленки на воздухе при 610 К приводит к травлению аморфной фазы и формированию разделенной колонарной наноструктуры.

В наноструктурной пленке CN_X, полученной в атмосфере с примесью травящего компонента аммиака, обнаружено увеличение массы и оптической плотности. Эффект достигается после предварительного УФ-облучения исходной пленки и последующего ее нагрева на воздухе до 540 К за счет поглощения атмосферного азота с образованием дополнительной твердотельной структуры. При этом содержание азота в материале увеличивается с 3 до 50 at.%

1. C. K. Yang, J. J. Zhao, and J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett*. **90**, 257203 (2003).
2. R.V. Shalaev, V.N. Varyukhin, A.M. Prudnikov et al., *Functional Materials*, **15**, 580 (2008).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ОТ4- 1 ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВС- ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА СТИМ- 20Н И РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Севостьянова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

strelka0305@mail.ru

Повышение надежности деталей машин и инструментов может быть достигнуто разработкой новых конструкционных материалов с более высокими свойствами или путем нанесения на рабочие поверхности изделий защитных покрытий, например, технологией электроискрового легирования (ЭИЛ).

Целью данной работы являлось: 1)формирование двухслойных электроискровых покрытий на титановом сплаве ОТ4- 1 СВС- электродным материалом СТИМ- 20Н (TiC- Ni) и различными углеродсодержащими материалами (СВС- самораспространяющийся высокотемпературный синтез);

2) изучение структуры и свойств электроискровых многослойных покрытий.

Установлены эрозионные свойства различных углеродсодержащих материалов. Проведены исследования микротвердости покрытий. Изучена структура двухслойных покрытий.

Твердость после обработки СТИМ-20Н увеличивается почти в 7 раз, после обработки различными углеродсодержащими материалами твердость снижает в зависимости от применяемого материала. При увеличении времени легирования от одной до десяти минут, твердость покрытия также снижается.

Толщина покрытий также как и твердость зависит от используемого углеродсодержащего материала и времени обработки. С увеличением времени обработки толщина покрытия снижается.

Рентгеноструктурным анализом выявлено, что проведение вторичной обработки углеродсодержащими электродами в покрытии наблюдается свободный графит (до 10%), карбонитрид титана TiCN (20- 30%), карбид титана TiC (20- 50%), а также свободный титан (α- и β- модификации).

Максимальную степень окисления при испытаниях на жаростойкость показал образец с двухслойным покрытием СТИМ- 20Н+ пирографит и образец без покрытия. Минимальной степенью окисления характеризуется образец с покрытием СТИМ- 20Н+ силицированный графит. При этом рентгеноструктурным анализом установлено, что после высокотемпературной обработки (T= 750 °C, τ= 51 ч) в покрытиях преобладают фазы TiO_2 (рутил) и $NiTiO_3$. Свободного углерода в составе покрытий не обнаружено.

Трибологические испытания показали, что применение углеродсодержащих материалов помогает снизить коэффициент трения более чем в 2 раза и повысить износостойкость более, чем в 10 раз.

Работа выполнена под руководством к.т.н., старшего научного сотрудника НУЦ СВС Кудряшова А. Е. и к.т.н., доцента каф. ПМиФМ Еремеевой Ж.В.

КАРБИДИЗАЦИЯ И НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ, АКТИВИРУЕМАЯ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ

С. В. Канныкин[1], С. Б. Кущев[2], О. В. Сербин[1], И. В. Федчук[2]

[1]*Воронежский государственный университет, rnileme@mail.ru*
[2]*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*
kusheev@phis.vorstu.ru

Актуальность разработки перспективных способов получения пленок нитридов и карбидов тугоплавких металлов сохраняется в связи с тем, что, несмотря, на большое количество методов синтеза, все они имеют один общий недостаток: большая длительность процесса и высокая термическая нагрузка на подложку. Одним из быстрых методов является импульсная фотонная обработка (ИФО) некогерентным излучением ксеноновых ламп, достоинства которой показаны на примере синтеза силицидов металлов и карбидов вольфрама в гетероструктурах металл-пленка углерода [1, 2].

Цель данной работы – синтез нанокристаллических пленок карбидов и нитридов титана при ИФО металла в среде активных газов.

Пленки Ti толщиной 0,5 мкм наносили на поверхность неподогреваемых подложек термически оксидированного кремния КДБ-10 (111) методом магнетронного распыления в атмосфере аргона. Для выявления эффекта ИФО в нитридизации пленок Ti формировали гетероструктуру $Ti/SiO_2/Si/SiO_2/Ti$.

ИФО образцов производили излучением ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм) в среде NH_3 при рабочем давлении $P=3\cdot10^{-1}$ Па и C_3H_8:C_4H_{10}=1:4 при рабочем давлении $P=3\cdot10^{-1}$ – 2 Па в интервале величин энергии поступающего на поверхность образца излучения $E_И$ = 110 – 310 Дж·см$^{-2}$ (время облучения 0,8 – 2,2 с). Фазовый состав, ориентацию и субструктуру тонких пленок исследовали методом ПЭМ, морфологию поверхности – РЭМ и АСМ.

Показана возможность синтеза нанокристаллических пленок TiC и TiN в углеродсодержащей и азотсодержащей газовой среде, соответственно, за время одноразовой обработки не более 2 с.

При синтезе пленок TiC установлено, что толщина и совершенство структуры пленок зависят от плотности потока энергии излучения и парциального давления газа. Увеличение $E_И$ приводит к формированию текстуры <111>.

При ИФО гетероструктуры $Ti/SiO_2/Si/SiO_2/Ti$ установлено, что на облученной стороне происходит более эффективный рост нитрида Ti, чем на необлученной. Это может быть связано с эффектом дополнительной атермической активации физико-химических процессов под воздействием излучения с коротковолновой составляющей (~200 нм). Исследование морфологии поверхности показали, что с увеличением дозы облучения открытая пористость синтезированных пленок нитридов титана увеличивается.

Работа поддержана грантами: ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (№02.740.11.0126), грант Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» (№НШ-4828.2010.3).

1. Иевлев В.М., Кущев С.Б., Санин В.Н. ФХОМ, 2002. №1, с.27-31.

2. Иевлев В.М., Сербин О.В., Кущев С.Б., и др. Перспективные материалы. 2008. №3, с.5-14.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА Ti, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ, МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОНОЙ МИКРОСКОПИИ

И.С.Смирнов, Е.В. Пустовалов, А.В. Колесников, В.С. Плотников, М.С.Васильева

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток
smirnov@lemoi.phys.dvgu.ru

С целью создания энерго- и ресурсосберегающих технологических процессов для нефтехимической промышленности весьма актуальным является разработка новых высокоселективных катализаторов нефтехимических процессов. Приготовление систем катализатор – носитель является, в большинстве случаев, многостадийным и трудоемким процессом. Совершенствование существующих и поиск новых методов и способов приготовления, как носителей, так и каталитически активных материалов является актуальной проблемой. В качестве катализаторов каталитического крекинга все больше внимания привлекают оксидные катализаторы нанесенного типаMO_x/SiO_2 и MO_x/SiO_2-Al_2O_3, где M-Mo, Ni, Mn, в том числе на металлической основе. Определенные возможности в электрохимическом синтезе разнообразных оксидных систем на металлах и сплавах открывает метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) - формирование на металлах оксидных слоев в условиях действия электрических искровых и дуговых разрядов на границе металл/электролит. Целью работы являлось получение каталитически активных оксидных слоев на титане в электролитах на основе силиката натрия и фосфата алюминия методом плазменно-электролитического оксидирования и исследование их активности в каталитическом крекинге гексадекана. В качестве электролитов использовали: 0,1М Na_2SiO_3 + 10г/л $AlPO_4$; 0,1М Na_2SiO_3 + 10г/л $AlPO_4$ + 1г/л $Ni(CH_3COO)_2$; 0,1М Na_2SiO_3 + 10г/л $AlPO_4$ + 1г/л $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$; 0,1М Na_2SiO_3 + 10г/л $AlPO_4$ + 1г/л $Ni(CH_3COO)_2$ + 1г/л $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. Для приготовления электролитов использовали реактивы марок «хч» и дистиллированную воду. Обработку осуществляли в гальваностатических условиях при постоянной плотности тока i = 0,15 А·см$^{-2}$. Время обработки составляло 10 мин. Образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

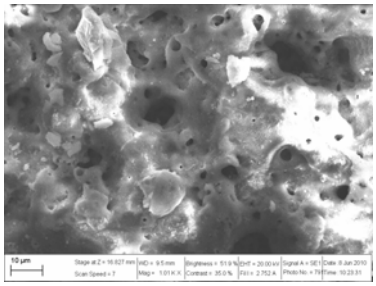


Рис.1. Поверхность оксида титана до крекинга

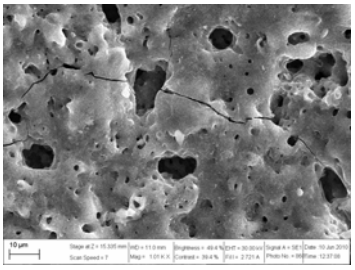


Рис.2. Поверхность оксида титана после крекинга

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА, ТОЛЩИНЫ И СОСТОЯНИЯ

Н.А. Смоланов

Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева, г. Саранск, e-mail: smolanovna@yandex.ru

Нанотехнологии материалов с заданным фазовым составом требуют учитывать размерные эффекты, кинетику конденсации вещества в виде кластеров, тонких пленок. Необходимы новые подходы и методы исследования состояния новых структур. При изучении пленок, осаждаемых вблизи титанового катода, нами установлено неоднородное распределение массы, толщины и элементов[1,2]. Ими можно управлять как в аксиальных магнитных полях, так и криволинейных, изменяя потенциал подложки и поле фокусирующей катушки [3]. Поэтому эти технологии можно отнести к методам получения пленок переменного состава, толщины и состояния, учитывая неравновесный характер процессов. Метод пленок переменного состава [4,5] нашел применение для получения и исследования пленок в большом диапазоне неравновесности. В частности, было установлено, что наряду с метастабильностью пересыщенных растворов при уменьшении толщины сплошных пленок и размеров островков, наблюдается увеличение растворимости, обусловленное размерным эффектом.

В докладе рассмотрены морфологические структуры, их поведение при различных температурах подложки и энергии конденсирующихся частиц в процессе получения пленок [5,6]. Как показал рентгенофазовый анализ, в получаемой нами структуре существуют твердые растворы и «необычные» [6] кристаллические фазы, обусловленные неравновесными условиями их получения --- быстрой скоростью перехода пар-жидкость-кристалл или пар-кристалл [5], наложением E и H .Это приводит к неравновесным плазмохимическим процессам и образованию наноструктур с большой свободной поверхностью, свободного объема, в том числе пор. В получаемом материале возникают большие внутренние напряжения – сжимающие и растягивающие. Вблизи распыляемой плоскости катода в пленке происходит плавный переход к области, имеющей развитую поверхность с постепенным увеличением размеров капель. Обнаружена наклонная столбчатая структура. Она обусловлена направлением падения ионно-плазменного (молекулярного) пучка и может служить доказательством турбулентного характера движения плазмы в лабораторных условиях. Структура осажденной пленки вблизи распыляемого катода в условиях наложения E и H имеет распределение элементов катода, фазового состава, толщины, зависящее от массы и заряда ионно-капельной составляющей плазмы.

1. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. //Поверхность, 2009, № 6, с. 102-105.

2 Смоланов Н.А., Панькин Н.А .//Материаловедение, 2009, № 11, с. 30-34

3. Паперный В.Л., Красов В.И., //Письма в ЖТФ, 2011, Т. 37, вып. 2, с. 53-61.

4. Векшинский С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов. – М.: Гостехиздат, 1944. – 252 с.

5. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., и др. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках/ Под ред. проф Н.Т.Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н.Каразина, 2004. – 276 с.

6.Андриевский Р.А. //Успехи химии, 1997, т.66, №1, с.57-77.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ POR-Al_2O_3

В.А. Мошников, Е.Н. Соколова, Ю.М. Спивак, В.В. Лучинин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург, e-mail:SokolovaEkNik@yandex.ru

Электрохимическое травление (ЭХТ) - перспективный метод создания наноструктурированных пористых материалов, в процессе которого возможно получить слой Al_2O_3 с упорядоченной структурой пор. Por-Al_2O_3 как функциональный элемент, может быть использован при создании нанореакторов, микросистем и сенсоров окружающей среды. Значительный научный и практический интерес представляет получение слоев por-Al_2O_3/Si, т.к. это позволит интегрировать функциональный элемент с отрабатывающей электроникой, созданной по традиционной кремниевой технологии [1]. Электрохимическое осаждение в поры por-Al_2O_3 магнитных металлов, таких как никель, позволяет формированиеть магнитные нанокомпозиты управлять свойствами материала (структурой, диаметром Ni нанокристаллов и т.п.) [2].

Целью данной работы являлось получение слоев por-Al_2O_3 с высокой степенью упорядочения на подложках Al и Si, а также формирование наночастиц никеля в порах таких структур.

Формирование слоев por-Al_2O_3 проводилось на подложках двух типов (Al и Al/Si) с использованием серной, фосфорной и щавелевой кислот. В работе изучалось влияние температуры и введения этапа химического преструктурирования на качество получаемой структуры. Методом электрохимического катодного осаждения из раствора $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ проводилось формирование наночастиц никеля в por-Al_2O_3. Для определения основных характеристик пористых слоёв были использованы атомно-силовой, растровый электронный и оптический микроскопы. В результате работы установлено, что при изменении технологических условий процесса анодирования, удается получить структуры с различными требуемыми параметрами: диметром и глубиной пор, расстоянием между порами. Получены высокоупорядоченные слои por-Al_2O_3 с сотовой структурой пор (диаметр пор $\approx$ 20…150 нм, коэффициент упорядочивания К $\approx$ 98%) на различных подложках и сквозные мембраны por-Al_2O_3, автозакрепленные в алюминиевой фольге. Обнаружено, что этап расширения пор увеличивает диаметр пор в $\approx$ 1,7 раз (например, с 200 до 350 нм). Показано, что варьируя условия процесса осаждение, можно формировать слои никеля с более однородным строением (шероховатостью), меньшей дефектностью, лучшей адгезией. Также ведутся работы по получению мембран с большим диаметром пор($\approx$ 10 мкм) для создания нанореакторов.

Литература:

1.Мошников В.А., Соколова Е.Н. Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия слоев на основе por-Al_2O_3 //12-я научная молодежная школа. Тезисы докладов 10-11 октября 2009 г. Материалы конференции. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2009, с 68-69.

2.Болтушкин А.В., Шадров В.Г., Сосновская Л.Б, Немцевич Л.В. Магнитные металл-оксидные наноструктуры на поверхности алюминия // Материаловедение. – 2004. - №7. - С. 37-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР DyCo/NiFe, TbFe/NiFe

Р.С. Исхаков[1], С. В. Столяр [1,2], В.Ю. Яковчук [1], Л.А.Чеканова [1], Г.В.Бондаренко [1], М.В.Чижик [2]

[1] *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г.Красноярск*
[2] *Сибирский федеральный университет,г. Красноярск*
e- mail: rauf@iph.krasn.ru

В обменно-связанных пленках DyCo/NiFe, TbFe/NiFe с компенсационными составами аморфных ферримагнитных слоев реализуется обменная однонаправленная анизотропия, проявляющаяся в смещении петли гистерезиса слоя сплава NiFe относительно нулевого значения внешнего магнитного поля, прикладываемого в плоскости пленки. На основе ранее предложенной модели, описывающей особенности магнитной микроструктуры аморфных ферримагнитных сплавов [1, 2], проанализированы спектры спин-волнового резонанса трехслойных систем, спектры мессбауэровской спектроскопии свежеприготовленных пленок и пленок, подверженных температурному воздействию. Высказано предположение о наличие в сплавах DyCo, TbFe компенсационных составов метастабильной «ферромагнитной» фазы. На основе модели магнитной гетерофазности рассмотрены температурные особенности кривых перемагничивания двухслойных обменно-связанных пленок DyCo/NiFe. Обнаружены характерные температуры, при которых изменяются параметры обменной однонаправленной анизотропии пленок DyCo/NiFe. Специально сконструирована установка для измерения магнитосопротивления обменно-связанных структур ($0 < H < 8{,}5$ кЭ, $77{,}3$ К $< T < 450$ К). Полученные результаты согласуются с квазистатическими исследованиями обменносвязанных структур. Изучены спектры спин-волнового резонанса (СВР) трехслойных пленок NiFe(110нм)/$Dy_{23}Co_{77}$(d)/NiFe(110нм), в которых толщина аморфного слоя менялась от 10 до 150 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (2009-2010) - РНП 2.1.1/3498 и в рамках программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы.

1. Исхаков Р.С., Середкин В.А., Столяр С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ **76** 11 779 (2002)
2. Исхаков Р.С., Середкин В.А., Столяр С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ **80** 10 743 (2004)

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Г.Ш. Султанбаева [1], Э.Р. Жданов [1], Л.Р. Калимуллина [2], А.Н. Лачинов [2], А.Ф. Галиев [1]

[1] *Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа*

[2] *Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа*

102galiya102@rambler.ru

Полидифениленфталид (ПДФ) - электропроводящий полимер из класса полиариленфталидов. Полимеры данного класса растворимы в органических растворителях и обладают хорошими пленкообразующими свойствами. ПДФ - это карбоциклический полимер с высокой химической и термостойкостью, полной прозрачностью в видимом диапазоне спектра и высокой механической прочностью. Отличные эксплуатационные свойства, а также чувствительность электрических и оптических свойств к внешним воздействиям (температура, давление, различные виды излучения, электрические и магнитные поля и др.) делают ПДФ перспективным материалом для применений в устройствах электроники. Возможное объяснение описанных эффектов кроется в молекулярном и надмолекулярном уровнях организации полимера. Ранее было сделано предположение, что пленки ПДФ в объеме состоят из надмолекулярных образований глобулярного характера. На поверхности же, вследствие наличия избыточной свободной энергии, макромолекулы расположены линейно. Неясным остается молекулярная структура. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование различных типов конфигураций фрагментов полимерной цепи и оценка их энергетических параметров.

В ходе работы было проведено моделирование четырех типов молекулярных структур (линейная или спиральная транс- и цис-формы), различающихся направлением угла между фенильными группами, присоединенными к фталидной группе, состоящие из девяти звеньев. Расчеты проводились полуэмпирическим методом в параметризации AM1 с помощью пакета программ квантово-химических вычислений GAMESS.

При оптимизации данных форм было обнаружено, что линейная цис-форма переходит в транс-форму, спиральная транс-форма разворачивается в линейную. Линейная транс-форма и спиральная цис-форма остаются без изменений.

Оценка энергетических характеристик показала, что энтальпии реакций рассматриваемых модельных систем являются экзотермическими. Данный факт свидетельствует о том, что образование таких систем является термодинамически выгодным.

В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее устойчивыми и энергетически выгодными являются два типа – линейная транс- и спиральная цис-формы.

Таким образом, результаты работы позволяют предположить, что макромолекулы в поверхностных слоях полимерной пленки преимущественно имеют линейную транс-форму. Глобулярная структура объемных слоев определяется спиральной цис-формой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №09-03-00616.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $LiNbO_3$ НА (100)Si

А.В. Костюченко [1], М.П. Сумец [2]

[1]*Воронежский государственный университет, , г. Воронеж*
[2]*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г. Воронеж, msumets@rambler.ru*

Актуальность исследований закономерностей синтеза пленок $LiNbO_3$, их структуры и свойств сохраняется в связи с относительно широким спектром возможного практического применения: гетероструктуры запоминающих устройств, пьезоэлектрические преобразователи акустооптических устройств, оптические и акустические волноводы и т.д.

Цель данной работы – выяснение влияния термической обработки (ТО) на электрические свойства структур (100)Si-$LiNbO_3$, установление механизма проводимости.

Пленки толщиной 500 нм получали методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) монокристаллической мишени $LiNbO_3$. Распыление производили в среде Ar ($1\cdot10^{-1}$ Па) при мощности источника 2 кВт, при этом скорость роста пленки составляла для указанных значений мощности около 3 нм/мин. В качестве подложек использовали пластины кремния Si(100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением ρ=4,5 Ом·см. Последующий отжиг осуществляли на воздухе при температуре 750 ^{o}C в течение 1 ч. Фазовый и субструктурный анализ осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA Thermo Techno). Электрические свойства гетероструктур исследовали методиками, основанными на получении вольт-амперных характеристик (ВАХ) и частотных зависимостей проводимости и емкости с помощью анализатора импеданса Solartron 1260.

По результатам РД структура пленки толщиной 0,5 мкм в исходной гетероструктуре соответствуют $LiNbO_3$ с произвольной ориентацией зерен. В результате ТО средний размер зерен $LiNbO_3$ увеличивается в 2 раза: с 50 нм до 95 нм (по формуле Шерера), фазовый состав пленок не изменяется, произвольная ориентация зерен сохраняется.

Удельное сопротивление, определенное из начального участка ВАХ, составило для исходных структур $3\cdot10^{9}$ Ом·см, а для структур после ТО □ $9\cdot10^{10}$ Ом·см, что согласуется с данными других авторов [1]. Диэлектрическая проницаемость, определенная из частотной зависимости электрической емкости, составила ε=28,3. Электропроводность исходных гетероструктур определяется безактивационной прыжковой проводимостью по центрам локализации заряда (ЦЛЗ), энергетически распределенным в запрещенной зоне $LiNbO_3$. В гетероструктурах после ТО в интервале температур T=20÷60°C преобладает термически активируемая прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, при этом наблюдается характерная частотная зависимость проводимости вида $\sigma \propto \omega^{\alpha}$ (α=0,8). Кроме того, ТО гетероструктур приводит к уменьшению объемной концентрации ЦЛЗ в запрещенной зоне $LiNbO_3$ с N_t =$3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ до N_t =$3\cdot10^{16}$ см$^{-3}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (09-03-00189а) и гранта Президента РФ "Поддержка ведущих научных школ" НШ4828.2010.3.

1.Shandilya, Swati Tomar, Monika Sreenivas, K. Gupta, Vinay J. // Appl. Phys. 2009, V.105, I. 9, P. 094105-094107.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

М.А. Сурменева[1], Р.А. Сурменев[1], В.Ф. Пичугин[1], М. Эппле[2]

[1]*Томский политехнический университет, г. Томск,*
feja-mari@yandex.ru,
[2]*Институт неорганической химии, Дуйсбург-Эссен университет, Эссен, Германия*

Метод ВЧ-магнетронного распыления имеет перспективу использоваться для формирования кальций фосфатных (Ca-P) покрытий на внутрикостных имплантатах. Однако “гладкие” магнетронные кальций фосфатные покрытия (R_a менее 1 мкм) не обладают остеоиндуцирующей способностью. Необходимость дальнейшего совершенствования покрытий требует решение данной проблемы. Существуют две альтернативные возможности: создание регулируемой шероховатости поверхности Ca-P покрытия, либо повышение биоиндуктивных свойств покрытий путем химической модификации гидроксиапатита. Особое внимание в исследования последних лет обращается на кремнийзамещенный гидроксиапатит (Si-ГА). Целью настоящей работы является исследование свойств Ca-P покрытий, сформированных магнетронным распылением мишени Si-ГА.

Порошок Si-ГА ($Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$, где x=0,5) синтезирован механохимическим методом. Мишень приготовлена по керамической технологии. Для напыления покрытий использовалась промышленная установка для химического травления 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц. В качестве подложек для исследования свойств покрытий использовались технически чистый титан ВТ1-0, пластины кремния (для исследования морфологии поверхности покрытия) и KBr (для определения молекулярных связей методом ИК-спектроскпии).

Согласно результатам рентгеноструктурного, элементного анализа и ИК-спектроскопии, покрытие на основе Si-ГА, сформированное методом ВЧ-магнетронного распыления (180 мин.) имеет кристаллическую структуру. Значение отношения Ca/P порядка 1,82. На микрофотографиях скола покрытия (~750 нм) на кремнии просматривается, начиная с границы «покрытие-подлодка», наноструктура, состоящая из доменов размером 30 – 50 нм. Микрофотографии поперечного сечения покрытия после травления в 0,1 М раствор HCl свидетельствуют о столбчатой структуре покрытия. Столбцы имеют близкие поперечные размеры, располагаются плотно друг к другу, поры отсутствуют. Электрическое смещение (– 50 В и – 100 В), приложенное к подложке в процессе распыления изменяет механизм роста покрытия в условиях непрерывного воздействия бомбардирующих поверхность конденсации ускоренных частиц осаждаемого потока. Размытые рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о наличии ультрамелкозернистой структуры и высоких остаточных напряжений в покрытии. Отношение Ca/P увеличивается по сравнению с аналогичной величиной для мишени до значения 2,92. СЭМ-изображение поперечных сколов до и после травления покрытий на подложке из кремния подтверждают их градиентную структуру: на границе «покрытие-подложка» просматривается доменная структура, в то время как в поверхностных слоях покрытия наблюдается квазиаморфное состояние. В условии роста покрытия при электрическом смещении столбчатая структура отсутствует. В этом случае наблюдается глобулярная мелкодисперсная структура.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Cr-(Ti)-Al-C НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Г. В. Тищенко, Д. В. Штанский

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», г. Москва

Материалы на основе MAX-фаз обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, пониженным модулем упругости, превосходной коррозионной стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкостью к высокотемпературному окислению и термическим ударам, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°C и выше. Из-за своих уникальных свойств материалы на основе MAX-фаз перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например, электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, форсунках, теплообменниках, пресс-оснастке и т.д.

Настоящая работа посвящена определению технологических параметров магнетронного распыления, обеспечивающих получение покрытий в системе Cr-(Ti)-Al-C, преимущественно состоящих из MAX-фаз, исследование структуры и свойств осажденных покрытий с помощью современных методов диагностики функциональных поверхностей. Проведён сравнительный анализ литературных данных, связанных с изготовлением покрытий на основе MAX-фаз.

Мишени Cr(Ti)AlC для распыления были получены методом силового СВС-компактирования. Давление аргона в процессе нанесения покрытий поддерживалось на уровне 0.2 Па. Напряжение на магнетроне составляло 500В, сила тока 2 А. Частота варьировалась от 0 до 300 кГц. Напряжение смещения составляло от 0 до -500 В. Температура подложки при нанесении покрытий поддерживалась постоянной в диапазоне 300-500°C. В качестве подложек были использованы: Si, WC-Co, Ni и NiCrWAl. Структура покрытий была изучена с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Твёрдость, модуль упругости, упругое восстановление и адгезионная прочность покрытий, оценивались с помощью методов наноиндентирования и скратч-тестирования.

В результате проведённых исследований были установлены значения технологических параметров, необходимые для осаждения покрытий на основе MAX-фаз в системе Cr-(Ti)-Al-C. Показано, что на формирование требуемой структуры покрытий сильное влияние оказывают температура и напряжение смещения. Покрытия обладали плотной малодефектной структурой. Средний размер кристаллитов MAX-фазы состава Cr_2AlC составлял около 50 нм. Твёрдость покрытий, полученных по оптимальным режимам, составляла 25-30 ГПа, адгезионная прочность при толщине покрытий 1-2 мкм находилась на уровне 40 Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$

И.М.Трегубов, О.В.Стогней

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, ilia.tregybov@mail.ru

Исследованы механические свойства тонкопленочных покрытий из наногранулированных композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$. Нанесение на ситалловую подложку СТ-50 наногранулированного композита приводит к увеличению износостойкости, измеренной при нагрузке 2 Н, более чем на два порядка.

Композиты $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$ были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Совместное осаждение компонент материала производилось на ситалловые подложки СТ-50, на поверхности которых, в результате процессов самоорганизации, происходило формирование двухфазной структуры. Навески пластин из диэлектрика были распределены на поверхности основы мишени неравномерно, что позволило получить за один цикл напыления образцы в широком диапазоне концентрации металла. Толщина полученных покрытий составляла ~ 5 ÷ 6 мкм. Фазовый состав и структуру композиционных плёнок изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе ЭВМ-100БР. Для этих исследований использовались более тонкие образцы (600 ÷ 800 А), напыленные на монокристаллы NaCl. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом.

Исследование износостойкости композиционных покрытий проводилось с помощью автоматизированной машины трения (High-Temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания “шарик-диск”. В качестве материала контртела был выбран шарик диаметром 6 мм из оксида алюминия Al_2O_3. Испытания выполнялись на воздухе в режиме сухого трения. Триботехнические характеристики исследуемых образцов оценивали в зависимости от прикладываемой нагрузки на индентор (от 2 до 7 Н), при скорости вращения образцов 7 см/сек. Длительность испытаний определялась линейным расстоянием, пройденным шариком по поверхности исследуемого образца,которое и составило 200 метров. Испытания соответствуют международным стандартам ASTM G99-959, DIN50324. Непосредственно в процессе испытаний определялся коэффициент трения и сила трения трущейся пары. Непосредственно после испытания производилась оценка коэффициента износа образца и контртела.

Установлено, что размерный коэффициент износа нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$ в широком интервале составов ($30 \le x$ ат. $\% \le 56$) составляет $1{,}6\cdot10^{-6} \div 5{,}4\cdot10^{-6}$ мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$ при нагрузке 2 Н, что на два порядка меньше, чем значения коэффициента износа ситалла СТ-50. Предполагается, что высокая износостойкость композитов обусловлена наличием в них двух различных наноструктурированных сред: металлической и диэлектрической, с высокой объёмной долей границ раздела фаз, препятствующих как межзеренному скольжению, так и распространению трещин.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЁРДОСТИ НАНОКОМПОЗИЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_X(SiO_N)_{100-X}$

М.С.Добрынин, И.М.Трегубов, О.В.Стогней

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, ilia.tregybov@mail.ru

Проведено исследование микротвердости нанокомпозитов металл-керамика $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$, полученных методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Совместное осаждение компонент материала производилось на ситалловые подложки СТ-50, на поверхности которых, в результате процессов самоорганизации, происходило формирование двухфазной структуры. Навески пластин из диэлектрика были распределены на поверхности основы мишени неравномерно, что позволило получить за один цикл напыления образцы в широком диапазоне концентрации металла. Толщина полученных покрытий составляла ~ 5 ÷ 6 мкм. Наногранулированность композиционных плёнок подтверждалась методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе ЭВМ-100БР. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом.

Поскольку структура нанокомпозитов полученных напылением является неравновесной, композиты были подвергнуты кратковременному термическому отжигу при температуре 400 ^{0}C, который не приводит к разрушению наногранулированности, однако стабилизировал ее. Измерение микротвердости нанокомпозитов $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ осуществлялось в широком интервале составов ($30 \leq x$ ат. % ≤ 65) по методу Виккерса с помощью прибора ПМТ-3М, оснащенным фотоэлектрическим окулярным микрометром ФОМ-2, при нагрузке на индентор 40 г (вес 0,392 Н).

Установлено, что концентрационная зависимость микротвердости нанокомпозитов немонотонна. Являясь структурно-чувствительным параметром микротвердость достигает максимальных значений 800 МПа, при концентрации металлической фазы $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)$ 25 ат. %, что значительно меньше, чем концентрация порога перколяции составляющая 43 ат. %. Минимальная микротвердость наблюдается в композитах с максимальной концентрацией металла - это образцы, находящиеся за порогом перколяции.

Таким образом, максимальная микротвердость реализуется в композите $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_{25}(SiO_n)_{75}$, в котором сплошной фазой (матрицей) является оксидная керамика, а металлическая фаза представлена в виде наногранул размером 2-3 нм, формирующих лабиринтоподобную структуру. Максимум микротвердости обусловлен оптимальным сочетанием двух фаз (металлической и керамической), с высокой объёмной долей границ раздела фаз, препятствующих как межзеренному скольжению гранул, так и распространению трещин в керамике.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00824-а), НПК «Турбонасос»

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Zr-B, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАССПЫЛЕНИЕМ, ПРИ НАГРЕВЕ ДО 400°С

Н.Л.Федотова[2], В.А.Ермишкин[1], Н.А.Минина[1], А.Л.Дьячков[3]

[1] Институт металлургии и металловедения РАН им. А.А. Байкова, г. Москва, eva@imet.ac.ru; minina@imet.ac.r,
[2]ЦНИИЧермет, г. Москва
[3] Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, г. Москва

Сплав системы Fe-Zr-B, нанесенный в виде тонкого покрытия на подложку из алюминиевой фольги с помощью магнетронного распыления, в структурном отношении представляет собой композит из наноструктурной пленки, играющей роль армирующей фазы и алюминиевой матрицы. Образцы этого материала подвергались нагреву в рабочей ячейке дилатометра до 400°С и по этим данным были определены значения эффективной энергии активации и выбраны температуры, после достижения которых, их поверхность исследовали методом фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ). Этот метод разработан в авторском коллективе и основан на совместном анализе изображений фрагментов поверхности исследуемых объектов и спектров яркости отражения от них видимого света до и после внешнего физического воздействия известной природы (в данном конкретном случае – температурного). Изменения спектральной плотности яркости отражения комплексно характеризуют структурную эволюцию поверхности материала под действием внешнего воздействия. В эти изменения вносят вклад изменения микрорельефа поверхности, изменения химического и фазового состава поверхностных слоев материала и вообще любых факторов, которые вызывают изменения локальной плотности свободных электронов. Еще до нагрева образцов их исследуемые поверхности также были изучены тем же методом. Проведенные эксперименты показали, что во всех интервалах яркости отражения видимого света наблюдались количественные изменения соответствующих значений спектральной плотности. Они нашли свое отражение в температурной зависимости средних значений спектральной плотности отражения во всех использованных для анализа интервалах спектра. Однако качественных изменений в характере спектров, вызванных нагревом материала покрытия до температуры 400°С, которые обычно сопровождают процесс его кристаллизации, не было отмечено. Вместе с тем наблюдалось заметное укрупнение характерных структурных элементов сплавов, изменения в их распределении на поверхности образцов и, вызванное этими причинами, существенное повышение спектральной плотности яркости отражения в интервале спектров с доминированием процессов поглощения падающего света, смещения максимума спектров в сторону наименьшей интенсивности отражения с одновременным понижением их спектральной плотности. Установлено, что измеренные значения эффективной энергии активации достаточно близки к энергиям миграции вакансий в сплавах на основе железа, когда существует избыточная концентрация последних. Петли температурного гистерезиса, образованного ветвями дилатометрических кривых на стадиях нагрева и охлаждения образцов, убедительно свидетельствуют о протекании необратимых структурных изменений в исследуемых материалах, вызванных нагревом. Площадь, которые они охватываю, имеет тенденцию к росту с повышением температуры. Использование алюминиевой фольги в качестве подложки определило верхний предел температуры нагрева, так как превышение 400°С, вызывает ее вязкое течение под действием собственного веса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Ж.И. Беспалова, А.В. Храменкова

Южно–Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), г. Новочеркасск
anna.srstu@gmail.com

Развитие многих отраслей современной техники в значительной мере зависит от разработки и практического использования различных видов и типов покрытий (Пк). Большой практический интерес представляет получение композиционных Пк на основе молибдена с металлами группы железа, так как они обладают высокой твердостью, износостойкостью и химической инертностью. Большие возможности в получении таких Пк открывает переменный асимметричный ток.

Целью работы являлось изучение возможности получения композиционных Пк на поверхности стали на основе оксидов молибдена, кобальта, железа и никеля, осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током и иммобилизованных в полимерную матрицу.

Электролитическое осаждение оксидов молибдена, кобальта, никеля и железа проводили из водных растворов их солей при коэффициенте асимметрии 1,3. Противоэлектрод - нержавеющая сталь.

Для получения иммобилизованных систем, в которых закрепляются оксиды металлов и образуются металлокомплексы, в состав электролита был введен желатин. Закрепление металлокомплексов в полимерной матрице возможно либо посредством функциональных групп желатина, либо за счет межмолекулярных сил. Факт образования желатиновой матрицы был подтвержден с помощью ИК спектроскопии, а закрепление в ней металлокомплексов кобальта и молибдена доказано элементным составом покрытия, установленным с помощью электронно-микроскопического анализа. Этот анализ позволил рассчитать фазовый состав Пк. В состав Пк, полученных на поверхности стали, входят шпинели (Fe_2O_3 и $CoFe_2O_4$), оксиды молибдена, высокодисперсный углерод и интерметаллиды молибдена. Кроме того наличие желатина в составе электролита способствовало подавлению образования «плавучего шлама».

Коррозионная стойкость полученных композиционных Пк в 10 раз выше, чем у чистой стали, а в сочетании с фторопластовым лаком марки Ф - 32ЛН она повышается в 50 раз, что свидетельствует о высокой защитной способности разработанных Пк. Следовательно, полученные композиционные Пк можно рассматривать как перспективные материалы для защиты металлов от коррозии.

Иммобилизованные химические соединения уже нашли применение для решения целого ряда проблем в области микроэлектроники, медицине и фармакологии; очень широко применяются полимериммобилизованные соединения в каталитических процессах, поскольку сочетают в себе полезные свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

Они могут быть также использованы для создания сенсорных, хемотронных, фото- и электрокаталитических устройств, твердофазных преобразователей световой энергии.

ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, М.В. Чайкина[1], В.Ф. Пичугин, А.М. Аронов[2]

Национальный исследовательский Томский политехнический университет НОЦ «Биоматериалы и биоинженерия» приТПУ и СибГМУ, г. Томск, pichugin@tpu.ru

[1] Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, chaikinam@solid.nsc.ru

[2] ХК ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, am750@mail.ru

С середины 70–х годов 20 века в развитых странах активно ведутся работы по созданию нового класса материалов на основе гидроксилапатита (ГА). Однако биокерамика на основе ГА хрупкая, поэтому наиболее перспективное направление — использование гидроксилапатита в качестве покрытий для увеличения биоактивных свойств поверхности медицинских имплантатов. Основными методами формирования покрытий являются: плазменное набрызгивание, лазерная абляция, вч-магнетронное распыление и др.

Объектами наших исследований служили покрытия, сформированные методом вч-магнетронного распыления мишеней, приготовленных из стехиометрического гидроксиапатита. Исследованы физико-химические свойства, элементный и фазовый состав, морфология поверхности, адгезионные и когезионные характеристики сформированных покрытий. Для напыления кальций-фосфатных (Ca-P) покрытий использовалась промышленная установка 08ПХО-100Т-005 с плоским магнетронным источником. Рабочая частота ВЧ-генератора 5,28 МГц. Мишень для распыления готовилась по керамической технологии из порошка синтетического ГА - $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, приготовленного методом механохимического синтеза. Рабочий газ – Ar, O_2, Ar+O_2. Морфология поверхности, элементный и фазовый состав покрытий исследованы методами РЭМ, ЭДРА рентгенофазового анализа. Механические характеристики исследовались методом динамического наноиндентирования.

Проведенные исследования показали, что покрытия не содержат никаких примесей и инородных включений. Структура покрытий, однородная, плотная, без видимых дефектов и пор. Установлены условия роста, позволяющие получать покрытия с величиной Ca/P близкой к стехиометрической. Полученные покрытия относятся к классу композитных аморфно-кристаллических покрытий, структура которых зависит от условий роста. Распределение зерен в покрытии по размерам одномодальное, со средним размером зерна, в зависимости от режима роста, в интервале (10-100) нм. Нанотвердость и модуль Юнга имеют значения 10 ГПа и 113 ГПа, соответственно. Покрытия обладают высокой адгезионной и когезионной прочностью. Тонкие покрытия способны выдерживать без разрушения значительные деформации изгиба. Тесты остеогенеза in vivo магнетронных кальций-фосфатных покрытий, нанесенных на керамические подложки показали перспективность их применения.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДНЫХ ПЛЕНОК

А.А.Чернов, О.П.Коробейничев, А.Г.Шмаков

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, chernov@kinetics.nsc.ru

В работе исследовалась кинетика процесса синтеза упрочняющих нанокристаллических пленок BC_xN_y методом химического осаждения борсодержащих веществ. С помощью анализа на хроматомасс-спектрометре и с использованием метода молекулярно-пучковой масс-спектрометрии определено, что основным продуктом разложения ТМАБ является триметиламин $(CH_3)_3N$ (ТМА). Найдена константа скорости гетерогенного взаимодействия ТМАБ с центром адсорбции, равная $k_s^o = 2{,}7x10^7 exp(-10560/T)$ см/с, которая полностью определяет скорость роста пленки в кинетической области и зависимость толщины пленки от времени, температуры, концентрации реагента и геометрических параметров реактора. Процесс синтеза пленок сопровождается мономолекулярным разложением ТМАБ в двух конкурирующих процессах: в газовой фазе и гетерогенно на подложке. Процесс разложения в газовой фазе ухудшает степень адгезии и плотность пленок. Значение энергии активации реакции мономолекулярного распада в газовой фазе значительно больше, чем гетерогенной реакции, поэтому влияние этого процесса на качество пленки проявляется только при высоких температурах и в случае ТМАБ при температурах свыше 750 ^oK. В диапазоне давлений 200-500 Па при температуре 800 К получены пленки толщиной 1 мкм с микротвердостью 38 ГПа. Нанесение покрытий на твердосплавные микрофрезы увеличивают их длительность работы в 3,5 раза. ИК-спектры показали наличие кристаллического нитрида бора в значительном количестве.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР NiFe/X/NiFe (X – Cu, Ag, DyCo)

Р.С. Исхаков[1], С. В. Столяр[1,2], В.Ю. Яковчук[1], М.В.Чижик[2]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,*
[2]*Сибирский федеральный университет, г. Красноярск,*
rauf@iph.krasn.ru

В работе представлены результаты исследования методом ФМР обменного взаимодействия в трехслойных структурах NiFe/x/NiFe (x – Cu, Ag, DyCo). Для исследования были изготовлены серии пленок $Ni_{78}Fe_{22}$ (40-84 нм) / Cu (t_{Cu} нм) / $Ni_{78}Fe_{22}$ (40-84 нм), $Ni_{78}Fe_{22}$ (40-84 нм) / Ag (t_{Ag} нм) / $Ni_{78}Fe_{22}$ (40-84 нм), $Ni_{78}Fe_{22}$ (110нм) / $Dy_{23}Co_{77}$(t_{DyCo} нм) / $Ni_{78}Fe_{22}$ (110нм) с одинаковыми толщинами ферромагнитных слоев и с меняющейся толщиной прослойки (1 нм < $t_{Cu,\ Ag}$ < 10 нм, 10 нм < t_{DyCo} < 150 нм), а так же реперные пленки. Все пленки получены методом термического испарения в вакууме 10^{-6} Торр на стеклянную подложку. ФМР измерялся на частоте 9.43 ГГц при комнатной температуре.

Для трехслойных структур с металлической немагнитной прослойкой (Cu, Ag) с толщинами ферромагнитных слоев 40 нм наблюдается только ФМР спектр. Спектр ФМР содержит две резонансные моды различной интенсивности: «акустическую» и «оптическую» моды. Разность полевых координат регистрируемых мод в насыщенном состоянии определяет величину обменного поля H_{ex}. Методом ФМР установлена зависимость величины и знака обменного взаимодействия ферромагнитных слоев $J^{сл}$ от толщины прослойки.

Для образцов с толщинами ферромагнитных слоев 74-84 нм в ортогональной геометрии ориентации поля наблюдаются спектры СВР с многочисленными резонансными поглощениями. В спектре СВР пленки, у каждого резонансного акустического поглощения, присутствует оптический сателлит. Для резонансных полей акустических колебаний выполняется стандартная киттелевская зависимость $H_p^{ак}(n_i)\sim n_i^2$, тангенс угла которой определяется константой обменного взаимодействия. Координаты резонансных полей оптических колебаний намагниченности описываются нестандартной зависимостью $H_p^{опт}(n_i)\sim n_i^{5/2}$.

Для трехслойных структур с аморфной ферримагнитной прослойкой NiFe/DyCo/NiFe установлено, что при t_{DyCo} < 70 нм спектральная кривая высокочастотных восприимчивостей представлена единым спектром. Здесь возбуждаются стоячие спиновые волны, узлы которых расположены на внешней поверхности верхнего ферромагнитного слоя и на приподложечной поверхности нижнего слоя (обменное взаимодействие между слоями $J^{сл}$ сопоставимо с величиной J внутри слоев). При 70 < t_{DyCo} < 100нм, спектр СВР трехслойной системы является спектром индивидуального слоя NiFe, в котором интенсивным пикам соответствуют моды акустических колебаний, а каждая акустическая мода сопровождается оптическим сателлитом. Для данного диапазона толщин величина межслойного обмена $J^{сл} << J$. При толщине аморфного слоя 100 нм < t_{DyCo} спектр СВР трехслойной системы аналогичен спектру СВР индивидуального слоя NiFe; при идентификации спектра СВЧ как спектра акустических колебаний двух осцилляторов, из-за отсутствия оптических сателлитов приходим к выводу, что величина межслойного обмена ферромагнитных слоев $J^{сл}\to 0$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (2009-2010) - РНП 2.1.1/3498, и в рамках программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы.

УФ-ИНДУЦИРОВАННАЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Н.А. Чижов, Н.А. Фролова, И.С. Голубева, С.Н. Плескова

Нижегородский Государственный Технический Университет имени Р.Е. Алексеева, г Нижний Новгород, nikita3718@mail.ru

Одним из методов получения тонких пленок является золь-гель технология. Она позволяет формировать микро- и нанопленки посредством консолидации частиц вещества при сравнительно более мягких условиях, чем ряд других методов. Дополнительным преимуществом метода является возможность нанесения нанопленок на любые, в том числе плохо структурированные поверхности. Для диоксида титана этот метод позволяет формировать тонкие пленки без использования дорогостоящего оборудования и сократить расходы энергии.

В данной работе исследовались антибактериальные свойства пленок диоксида титана, полученных с помощью золь-гель технологии. В качестве реагентов для получения пленок TiO_2 использовались изопропилат титана, изопропиловый спирт (37%), соляная кислота и толуол. Сначала смешивались раствор изопропилата и соляная кислота, и смесь тщательно перемешивалась. Затем в нее добавляли толуол, необходимый для образования наночастиц TiO_2, после чего раствор перемешивали в течение 1 часа. Полученный золь с помощью устройства, создающего центробежную силу, тонким слоем наносился на поверхность чашек Петри диаметром 40 мм. Раствор подсушивали на воздухе в течение 3-х часов. Заключительной стадией производства пленок являлся их отжиг в муфельной печи при температуре 400^0С в течение 4-5 часов.

Полученные таким образом пленки исследовались на предмет их бактерицидного действия в отношении нескольких штаммов. Для этого бактериальная суспензия наносили на поверхность чашек Петри с пленкой диоксида титана (опыт) и без нее (контроль), после чего ее экспонировали в потоке ультрафиолетового излучения. Чашки инкубировались в течение суток при температуре 37^0С. Затем производился подсчет единичных колоний. Снижение их числа являлось количественной оценкой бактерицидного эффекта.

Для TiO_2 пленок был показан выраженный антимикробный эффект в отношении следующих штаммов бактерий: *S. aureus* 956 (снижение числа колониеобразующих единиц на 63,5% по сравнению с контролем), *S. epidermidis* 1061 (71,42%), *E. coli* 321-5 (58,62%), *S. aureus* 455 (48,58%), *Pseudomonas aeruginosa* 969_1 (42,18%). Для штамма *Proteus vulgaris* 1212 эффект не был доказан.

Было установлено, что контактировавшие с суспензией пленки утрачивали свои антимикробные свойства, но после повторного отжига происходила их частичная реверсия. Для повторно отожженных пленок снижение составило: *S. aureus* 956 (28,75%), *S. epidermidis* 1061 (44,84%), (*E. coli* 321-5 (46,84%), *S. aureus* 455 (38,06%), *Pseudomonas aeruginosa* 969_1 (12,28%).

Таким образом, было установлено, что TiO_2 обладает выраженным бактерицидным действием по отношению как к грамположительным, так и грамотрицательным бактериям. Данное свойство делает перспективным его применение в качестве материала, в том числе и для самостерилизующихся поверхностей медицинского оборудования.

ТВЕРДОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ LPCVD ИЗ ТРИЭТИЛАМИНБОРАНА

В.Р. Шаяпов [1], В.С. Суляева [1], М.Н. Хомяков [2], Б.М. Аюпов [1], Ю.М. Румянцев [1], М.Л. Косинова [1]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск*

[2] *Институт лазерной физики Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск*

e–mail: shayapov@ngs.ru

Пленки карбонитрида бора BC_xN_y обладают высокой твердостью, износостойкостью, химической инертностью и считаются перспективными для использования в качестве защитных и износостойких покрытий различного назначения. Такие пленки можно получить различными физическими и химическими методами из исходных соединений, содержащих бор, углерод и азот [1].

В данной работе пленки карбонитрида бора получены методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) из борорганического соединения триэтиламинборана. Указанное вещество содержит сразу все три элемента, входящие в состав карбонитрида бора, при этом оно взрывобезопасно. Особенность данного процесса – изменение физических свойств пленок в широких пределах при изменении условий осаждения – температуры процесса, давления исходного вещества, состава газовой фазы в реакторе. Это дает возможность поиска таких условий процесса синтеза, которые позволили бы получить пленки с желаемым набором функциональных свойств – механических, оптических, тепловых.

Твердость пленок карбонитрида бора толщиной 400-700 нм установлена методом наноиндентирования [2]. Измерения выполнялись на сканирующем нанотвердомере NanoScan-3D (ФГУ ТИСНУМ, Россия). Для каждого образца индентирование проводилось при 10 нагрузках в интервале 0,5-150 мН, причем для каждой нагрузки делалось по 10 индентов для уменьшения случайной погрешности. Таким образом, формировалась зависимость эффективной твердости системы пленка-подложка от глубины внедрения индентора. Данная зависимость позволяет определить значение твердости пленки, исключая влияние подложки по методике работы [3].

Приведены результаты исследования тонких пленок карбонитридов бора, полученных при изменении температуры осаждения в диапазоне 500-800 °С. Найдено, что значения твердости пленок лежат в диапазоне 21-30 ГПа, причем зависимость твердости пленок от температуры их осаждения имеет максимум при 650 °С.

1.Н.И. Файнер, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев // Рос. хим. ж. 2001. т. XLV. №3. С. 101-108.

2.W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. 1992. N7. P. 1564-1583.

3.B. Jönsson, S. Hogmark // Thin Solid Films. 1984. V. 114. P. 257-269.

ТОНКОСЛОЙНЫЕ ПОРИСТЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

Д.М. Шигорин, Н.В.Мальцева, Т.А. Вишневская, А.И. Киршин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, iterlaboratory@yandex.ru

Для рекомбинации водорода в воздушных средах объектов атомной энергетики в целях обеспечения пожаро- и взрывобезопасности применяют в качестве катализатора палладий и/или платину, нанесенные на металлические пластины. Перспективным является высокодисперсное распределение каталитического контакта на поверхности пористого оксидного носителя, сформированного в виде тонкослойного покрытия на поверхности первичного металлического носителя – пластинчатого или блочного сотовой структуры. Эксплуатационные характеристики таких катализаторов во многом определяются не только природой и концентрацией благородного металла, составом и пористой структурой оксидного носителя, но и геометрическими параметрами оксидного покрытия и прочностью его закрепления на металлической поверхности. Это в сочетании с аэродинамическими преимуществами геометрической формы и теплопроводностью металлического носителя позволяет существенно снизить концентрацию Pt и/или Pd в единице реакционного объема.

Исследованы условия формирования прочных и термостойких тонкослойных пористых оксидных покрытий на блочных и пластинчатых металлических носителях, которые были получены методом нанесения и последующего отверждения суспензий при варьировании следующих условий: предварительной подготовки первичного металлического носителя (обезжиривание, оксидирование); состава, плотности (от 1 до 2 г/см^3) и pH (от 3 до 6) суспензии; толщины (от 10 до 30 мкм) и конечной температуры прокаливания покрытия (500-700 °С).

Определены структурно-прочностные характеристики оксидных композитов, полученных из суспензий. Общим, для всех композитов, является относительно высокие значения суммарного объема пор ($V_{\sum} \approx 0{,}45$ см^3/г), полученного из истинной ($d \approx 3{,}5$ г/см^3) и кажущейся ($\delta \approx 1{,}5$ г/см^3) плотности, и развитого за счет объема микропор ($V_{ми} \approx 0{,}4$ см^3/г), а также удельной поверхности (Sуд ≈ 100 м^2/г); прочности на истирание (не менее 70 % масс.) и термостойкости при термоциклировании (нагрев до 850 °С – охлаждение до 20 °С) оксидных слоев на металлических пластинах: не менее 10 циклов.

На основании полученных результатов выбраны условия формирования оксидных покрытий на различных металлических носителей (сплавы, содержащие Al, Cr, Ni, Fe), на которых методом пропитки получены блочные Pd-катализаторы (0,1 и 0,35 % масс.) рекомбинации водорода, что на массу блока составило 0,015 – 0,05 % масс. Каталитическую активность синтезированных катализаторов определяли на проточной установке в реакции окисления водорода (1-2 % об.).В качестве перспективных выбраны покрытия состава Al_2O_3- CeO_2 (7,5 % масс.), полученные из суспензий с pH=6 и плотностью ρ= 1,30 г/см^3. Блочные образцы с оксидным покрытием толщиной 15-20 мкм окисляют 75 % H_2 при температуре 230 °С; введение Pd в количестве 0,1 % масс. приводит к снижению температуры до 90 °С, а увеличение содержания Pd до 0,35 % обеспечивает 90 %-ную степень рекомбинации водорода при 50 °С, что соответствует требованиям пассивных каталитических рекомбинаторов водорода.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Н.А.Ширманов

Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск
e-mail: pas-shirmanov@yandex.ru

В современном машиностроительном производстве широко используются перспективные технологические процессы, связанные с упрочнением рабочих поверхностей режущего инструмента (РИ) износостойкими ионно-плазменными наноструктурированными покрытиями. Состав и конструкция данных покрытий существенным образом влияют на характеристики процесса резания, его изнашивание и трещиностойкость, что и определяет период стойкости РИ с покрытием при резании различных материалов.

Проведёнными исследованиями было установлено, что многокомпонентные наноструктурированные покрытия, имеющие в своем составе различные металлические и неметаллические компоненты, в сравнении с простыми (однокомпонентными) покрытиями на основе нитридов тугоплавких металлов, обладают более высокими физико-механическими и адгезионно-прочностными свойствами. Указанные покрытия обладают более высокими упругими характеристиками и, как следствие, более высоким сопротивлением процессам трещинообразования и пластической деформации РИ с покрытием.

Износостойкие ионно-плазменные покрытия наносили на установке “Булат–6Т” на твердосплавные пластины группы ВК и ТК. Структурные исследования образцов с покрытиями и остаточных макронапряжений в покрытии проводили методами рентгеновской дифрактометрии на установке “ДРОН – 3М” с использованием фильтрованного Cu Kα–излучения в режиме пошаговой съёмки. Микротвёрдость покрытий H_μ измеряли с использованием пирамиды Кнупа на микротвердомере Mitutoyo HM-112. Исследование модуля упругости E и упругого восстановления W_e проводили с помощью нанотвердомера Nano-Hardness Tester, CSEM. Прочность сцепления покрытия с инструментальной основой оценивали методом вдавливания алмазного конического индентора с использованием твердомера ТК-2М и при царапании на приборе Revetest, CSM Instrument. Площадь отслоения покрытий K_o и процесс трещинообразования и разрушения покрытий по передней поверхности РИ исследовали на металлографическом микроскопе Carl Zeiss, а также РЭМ Jeol и TESCAN. Работоспособность РИ с покрытием определяли по интенсивности изнашивания J при точении сталей 30ХГСА и 12Х18Н10Т. Исследовали твердосплавные пластины ВК6М и Т14К8 с однослойными покрытиями на основе (Ti,Si)N, легированных Zr, Al, Ta и углеродом, и сравнивали с РИ с покрытием TiN.

Проведённые исследования показали, что наличие легирующих элементов в покрытиях на основе (Ti,Si)N свидетельствуют о получении высокопрочных наноструктурированных покрытий, способных существенным образом замедлить процесс трещинообразования и разрушения РИ с покрытием, а также положительно изменить характеристики процесса резания, что позволяет снизить интенсивность изнашивания в 1,8-3,5 раза по сравнению с РИ с покрытием TiN при токарной обработке указанных сталей.

СИНТЕЗ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА МОЛИБДЕНА

В.М. Шулаев

Харьковский физико-технический институт, г. Харьков, Украина,
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Наноструктурный нитрид молибдена является превосходным кандидатом для нанесения упрочняющих покрытий на формующий инструмент, применяемый для обработки цветных металлов и сплавов. Покрытия нитрида молибдена состава Mo2N получали из нефильтрованной металлической плазмы в присутствии азота на вакуумной установке «Булат-6». Испаряемый материал – молибден высокой чистоты марки МЧВП. Параметры осаждения: ток дуги 105 и 160А, потенциал подложки -40 и -200В, давление азота в процессе осаждения 0,14...0,18 Па, скорость осаждения составляла 3,5 и 7 мкм/ч. Покрытия наносились на полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами 20х20х3 мм и полоски медной фольги толщиной 0,2 мм. Рентгендифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в Cu-Ka- излучении. Обработка полученных данных осуществлялась при использовании стандартных методик рентгенофазного и рентгеноструктурного анализов. Все исследованые покрытия имели структуру со степенью дисперсности областей когерентного рассеивания в диапазоне от 9 до 15 нм. Однородность внутреннего строения покрытий исследовалась методом изломов. Фрактограммы изломов снимались в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840. Твердость покрытий исследовалась нанотестером «Микрон-Гамма» методом автоматического индентирования.

Изучение фрактограмм хрупких изломов текстурированых покрытий, которые осаждались на медные подложки показало, что при всех исследованных в работе значения давления азота, скоростей осаждения и потенциалов смещения формируются беспористые плотные покрытия с волокнистой структурой. При этом наблюдалось подавление захвата «макрочастиц» молибдена растущей поверхностью нитридного покрытия при вводе в металлическую плазму азота. Их наличие в покрытиях не выявлялось ни при исследовании микрорельефа поверхности изломов, ни на рентгендифракционных спектрах. Анализ результатов рентгендифракционных исследований свидетельствует о том, что в исследуемых образцах изменение положения, формы и ширины дифракционных кривых может быть связано только с фазовыми превращениями в пределах области гомогенности при составах соответствующих формуле Mo2N. В покрытиях одновременно сосуществуют две фазы. Высокотемпературная γ-Mo2N и низкотемпературная β-Mo2N. При низком постоянном отрицательном потенциале смещения (-40В), преобладает высокотемпературная фаза γ-Mo2N. При повышенном потенциале смещения (-200В) растет содержание низкотемпературной β-Mo2N фазы. Процесс наноструктурирования по-видимому, обусловлен превращением с фазовым переходом первого рода от высокотемпературной γ -Mo2N к низкотемпературной β-Mo2N фазе под действием бомбардировки ионами молибдена фронта осаждения покрытия. Нанокристаллы низкотемпературной β-Mo2N фазы зарождаются из множества центров на фронте осаждения в матрице синтезируемой высокотемпературной фазы γ-Mo2N. Твердость синтезируемых покрытий на подложках из нержавеющей стали в зависимости от параметров осаждения впервые варьировалась в диапазоне значений 50-62 ГПа.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСЛОЕВ MgO МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО MOCVD

Е.С. Викулова, К.В. Жерикова, Б.М. Кучумов, Н.Б. Морозова, Ю.В. Шевцов, И.К. Игуменов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, г.Новосибирск, e-mail: lazorevka@mail.ru

Высокий коэффициент вторичной электронной эмиссии, которым обладает оксид магния, позволяет использовать его в усилителях яркости изображения, в плазменных панелях дисплеев и т.д. В связи с этим перспективным является применение оксида магния для модификации стеклянных микроканальных пластин (МКП), являющихся усилителем яркости изображения в электронно-оптических преобразователях и представляющих собой сотовую структуру, образованную большим числом микроканалов диаметром 5-7 мкм с аспектным отношением 50.

Практически единственным методом нанесения плёнок на внутреннюю поверхность нано- и микропористых объектов является импульсный MOCVD, позволяющий точно контролировать концентрацию паров прекурсоров, газа-реактанта и время нахождения реакционной смеси в объеме канала и, как следствие, прецизионно управлять процессами роста слоев заданного состава и строения.

Состав и структура получаемых нанослоев в значительной степени определяется природой используемого прекурсора. В настоящей работе проведено изучение влияния физико-химических характеристик выбранных прекурсоров на морфологию и свойства наноразмерных плёнок оксида магния, нанесенных в совместных экспериментах как на МКП, так и на подложки из стекла и Si.

В качестве прекурсоров использовали $Mg(dpm)_2{\cdot}2H_2O$ (**1**) и $Mg(dpm)_2(TMEDA)$ (**2**) (dpm=$Me_3CCOCHCOCMe_3$, TMEDA=$Me_2NCH_2CH_2NMe_2$). В ходе настоящей работы проведены подробные исследования термических свойств соединений: термического поведения в конденсированной фазе, температурной зависимости давления насыщенных паров и термораспада паров вещества на нагретой поверхности методом высокотемпературной масс-спектрометрии *in-situ*. Полученные данные позволили определить оптимальные параметры MOCVD экспериментов для осаждения плёнок MgO. Получены наноразмерные поликристаллические слои MgO толщиной 60-250 нм, имеющие глобулярную структуру.

Образцы покрытий оксида магния охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопию, лазерную эллипсометрию. Измерения коэффициента вторичной электронной эмиссии в зависимости от энергии первичных электронов подтверждают перспективность использования MgO для модификации каналов МКП.

НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ НИКЕЛЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ

С.И. Доровских, К.В. Жерикова, Л.Н.Зеленина, Н.Б.Морозова, И.К. Игуменов

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,
reter16@yandex.ru, ksenia@niic.nsc.ru, zelenina@niic.ncs.ru, mor@ niic.ncs.ru , igumen@niic.nsc.ru.

Никелевые пленки применяют в различных областях промышленности как адгезионостойкие и антикоррозиционые покрытия. Одним из методов формирования пленок никеля является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием летучих комплексов никеля с органическими лигандами. К настоящему времени известны различные классы летучих соединений никеля, такие как β-дикетонаты и иминокетонаты, никелоцен и его производные, салицилальдиминаты, алкилфосфиты и др.

В работе получены новые октаэдрические комплексы никеля:Ni(pda)(hfac)$_2$, Ni(pda)(acac)$_2$, Ni(pda)(thd)$_2$ and Ni(pda)(tfac)$_2$ [pda -пропилендиамин, hfac - гексафтороацетилацетон, acac - ацетилацетон, thd – дипивалоилметан, thac – трифтороацетилацетон]. Соединения идентифицированы по данным элементного анализа и ИК спектроскопии. Для Ni(pda)(hfac)$_2$ и Ni(pda)(thd)$_2$ методом РсТА определены структуры соединений. Комплексы молекулярные, кристаллизуются в триклиной синтгонии с пространственной группой P-1. Параметры решетки для Ni(pda)(hfac)$_2$: a = 8.5379(4), b = 10.4994(4), c = 11.4186(4) Å, α = 112.0910(10), β = 98.3850(10), γ = 92.9370(10), для Ni(pda)(thd)$_2$: a = 9.4622(3), b = 11.8986(5), c = 14.1575(6) Å, α = 71.6000(10), β = 71.2790(10), γ = 88.5050(10).

Для комплексов Ni(pda)(hfac)$_2$ и Ni(pda)(thd)$_2$ методом ДСК определены энтальпии($\Delta H_{пл}$) и температуры ($T_{пл}$) плавления, измерены температурные зависимости давления насыщенного пара, и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования. Методом TG/DTG установлено, что соединения переходят в газовую фазу практически без разложения (рис. 1).

Проведены тестовые эксперименты по осаждению никелевых слоев на подложку Ta/Si с использованием в качестве прекурсора одного из соединений. Пленки охарактеризованы методами рентгеновской дифракции.

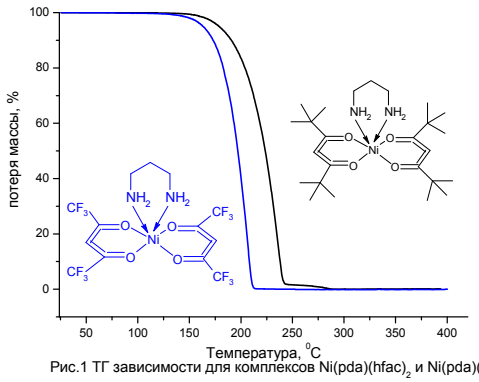


Рис.1 ТГ зависимости для комплексов Ni(pda)(hfac)$_2$ и Ni(pda)(thd)$_2$

НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е.А Левашов, М.И Петржик, М.Я.Бычкова, Н.С. Козлова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, levashov@shs.misis.ru

Наноструктурированные планарные (2D) материалы, включая пленки и покрытия находят широкое применение в различных областях промышленности, для защиты изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий, обрабатывающий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали автомобильных и авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. В стадии коммерциализации находятся многокомпонентные биоактивные наноструктурные покрытия, оптические, каталитические и другие функциональные покрытия. При этом служебные характеристики покрытий во многом определяются их механическими и трибологическими свойствами.

Ключевым вопросом коммерциализации изделий наноиндустрии является создание нормативно-методического обеспечения единства измерений твердости, модуля упругости, адгезионной прочности, коэффициента трения, величины приведенного износа и параметров топографии поверхности. Рассмотрены возможности и ограничения современных методов и средств измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных (нс) – поверхностей: измерительное наноиндентирование; измерительное царапание; измерения в условиях скольжения и изнашивания. Представлены экспериментальные результаты, полученные с использованием метрологического комплекса испытательной лаборатории функциональных поверхностей НИТУ «МИСиС», который включает в себя следующие средства измерений: нанотвердомер (наноиндентор); адгезиметр (скратч-тестер); машины трения (трибометры); импакт-тестер; сканирующий зондовый микроскоп; оптический и контактный (механический) профилометры. Приведены результаты исследований нескольких нс- объектов, находящихся на стадии коммерциализации:

- твердые износостойкие нс- покрытия Ti-Cr-B-N с твердостью 30 ГПа, скоростью сухого износа в паре трения с WC-Co $(1.8\text{-}4.1)\times10^{-7}$ $мм^3Н^{-1}м^{-1}$, термической стабильностью до 1000°С, жаростойкостью до 900°С и высокой коррозионной стойкостью в растворе 1N H_2SO_4;
- многокомпонентные биоактивные нс-покрытия (Ti,Ta)-(Ca,P,Si)-(C,O,N) для титановых имплантатов, работающих под нагрузкой;
- нанослойные тепловыделяющие биметаллические покрытия Ti/Al для защиты информации.

Измерения свойств проводили в соответствии с разработанными методиками. Изучена однородность, воспроизводимость и временная стабильность твердости, модуля упругости, упругого восстановления и коэффициента трения. Аттестованы и зарегистрированы государственные стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-КАТОДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ti-C И Ti-B ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.П. Амосов, А.Ф. Федотов, А.А. Ермошкин, В.Н. Лавро, С.И. Алтухов,Е.И. Латухин, К.С. Сметанин

Самарский государственный технический университет, г. Самара
mvm @ samgtu. ru

Е.А. Левашовым с сотрудниками были разработаны многокомпонентные СВС-прессованные мишени на основе тугоплавких соединений титана, использование которых позволило путем магнетронного распыления получить наноструктурированные покрытия со значительно более высокими служебными свойствами по сравнению с традиционным покрытием из нитрида титана TiN.

В настоящей работе решалась аналогичная задача, но применительно не к установкам магнетронного распыления мишеней, а к установкам вакуумно-дугового испарения катодов.

Разработана технологическая схема и устройство для изготовления в одну стадию методом СВС-прессования многокомпонентных катодов электродуговых испарителей. Создана конструкция многослойного СВС-катода, который состоит из металлического основания, имеющего форму водоохлаждаемой донной части штатного катода, испаряемого рабочего слоя из тугоплавких продуктов СВС и промежуточного слоя СВС-припоя, обеспечивающего соединение рабочего слоя с основанием катода. Подобраны составы СВС-припоев для качественной сварки рабочего слоя с металлическими основаниями двух видов: из титанового сплава марки ВТ1-0 и нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Исследована возможность получения катодов с рабочими слоями из многокомпонентных материалов на основе использования высокоэкзотермичных СВС-систем Ti-C и Ti-B с добавлением других компонентов (Al, Si, Ni, Cu). Наиболее качественные катоды с бездефектными рабочими слоями и хорошей пайкой с металлическим основанием получены для составов рабочего слоя Ti-C-Al, Ti-C-Si, Ti-C-Al-Si, Ti-B-Al, Ti-B-Al-Si.

Полученные СВС-катоды использованы для нанесения покрытия на подложке из быстрорежущей стали Р6М5 в атмосфере азота с применением модернизированной вакуумно-дуговой установки «Юнион». Исследование нанесенных покрытий с применением растрового электронного микроскопа, дифрактометра и наноиндентора показало, что некоторые из покрытий относятся к сверхтвердым (H>40ГПа) и наноструктурированным (из катодов составов Ti-C-Si и Ti-C-Al-Si). Для всех катодов количество капельной фазы на поверхности покрытия примерно в 4 раза меньше, чем на покрытии TiN. Для покрытия из катода $TiC_{0,5}$ – 50%$Ti_{0,4}Al_{0,6}$ износостойкость в 3 раза выше, чем для покрытия TiN.

Таким образом, СВС-прессованные многокомпонентные катоды на основе тугоплавких соединений титана позволяют получать сверхтвердые наноструктурированные вакуумно-дуговые покрытия с высоким уровнем физико-механических свойств.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА МИГРАЦИЮ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНОВЫХ СЛОЯХ

Ю.Е. Ананьева

Сибирский федеральный университет,г.Красноярск
zayka_net@pisem.net

Производство графена – трудоемкий процесс. Образующие структуры обладают дефектами, которые оказывают влияние на свойства материала. Для уменьшения концентрации дефектов либо их локализации предлагается рассмотрение приложения внешнего давления к структуре. Цель работы заключается в изучении влияния внешнего давления на движение дефектов в графеновых слоях.

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab_initio Simulation Package).

Суперячейка имела размерность 4×3 прямоугольных ячейки графена, что соответствовало 12.272×12.754 Å. Расчеты проводились с учетом периодических условий. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке вакансии в графене был применен метод упругой ленты (nudged elastic band).

Для выявления влияния внешнего давления на движение дефектов в графеновом слое проводилась расчеты с изменением векторов трансляции ячейки вдоль какого-либо из направлений. Рассматривались структуры с уменьшенными и увеличенными векторами трансляции вдоль каждого из направлений. Рассматривались структуры со сдвиговой деформацией слоя на 2% и 4%.

Было обнаружено, что энергия дефекта у структур без деформации составляет 7,914 eV, у структур с деформацией энергия дефекта меньше (6,213-7,829 eV). В ходе работы рассматривались случаи приложения давления как параллельно пути движения вакансии так и перпендикулярно ему. Энергетический барьер в случае недеформированного графена составлял 1,069 eV. При приложении внешнего давления (166.39 кВ) в направлении параллельном направлению миграции энергия барьера уменьшается (0,063 eV). В случае, когда давление приложено в перпендикулярном направлении наблюдается обратная ситуация, энергия барьера составляет 1,877 eV.. При сдвиговой деформации наблюдалось значительное увеличение энергии барьера.

Попытка отжига дефектной структуры может привести к ее разрушению либо хаотичному блужданию дефекта. Деформация оказывает влияние на миграцию дефектов структуре графена. При этом должна наблюдаться миграция вакансий в область локальной деформации. Сдвиговая деформация препятствует миграции дефекта. На основании проведенных расчетов возможно создание метода, позволяющего локализовать дефекты в структуре графена не прибегая к отжигу.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Д.Н. Антонов, А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский

Владимирский государственный университет, г. Владимир
dimas_post@inbox.ru

Из существующих на сегодняшний день способов нанесения изображения на поверхность материала лазерная маркировка является наиболее современным и технологичный методом, который позволяет наносить изображения на любые материалы с высокой точностью без механического воздействия.

Основным принципом, который положен в основу цветной маркировки, является образование оксидных пленок соответствующего состава на поверхности материала, поэтому появление цвета наблюдается только на тех металлах и сплавах, которые способны образовывать цветные окислы. Это могут быть, например, железо, титан и их сплавы, цирконий и др.

Образование цвета зависит от температуры нагрева поверхности при воздействии лазерного излучения. Результат прогнозировать достаточно сложно, поскольку многое зависит от состава металла (например, стали). Разные стали при одной и той же температуре воздействия могут образовывать на своей поверхности цвета различных оттенков. Также важно учитывать и толщину металла, так как большую роль играет теплоотвод. Исходя из этих факторов, режимы воздействия для получения цвета определяются экспериментально.

В данной работе определение режимов воздействия проведено на комплексе лазерной маркировки LDesigner F1, который построен на базе волоконного импульсного иттербиевого лазера. Основными характеристиками лазера являются длина волны излучения, которая составляет 1,06 мкм, средняя мощность излучения порядка 10 Вт, энергия в одном импульсе, равная 0,5 мДж, длительность импульса – 80 нс, частота модуляции варьируется от 20 до 100 КГц.

Основной целью работы было определение режимов воздействия лазерного излучения на поверхность металлов. В качестве образцов для сравнения использовались два металла – полированная нержавеющая сталь AISI 304 и полированный титан ВТ-10. Изменяя мощность излучения от 3 до 8 Вт, частоту модуляции от 30 до 100 КГц и скорость сканирования луча от 15 до 75 мм/с, были получены цветные изображения на поверхности нержавеющей стали и титана.

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МЭМС ПЛАТФОРМ

А.А.Васильев[1], Н.П.Зарецкий[1], Р.Г.Павелко[2], А.В.Писляков[1], Н.Н.Самотаев[3], А.В.Соколов[1]

[1]Российский научный центр «Курчатовский институт»
A-A-Vasiliev@yandex.ru
[2]Институт общей и неорганической химии РАН, г.Москва
[3]Научно-исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

В течение последних нескольких десятилетий очень быстро развивались средства цифровой обработки информации. Однако внимание, которое уделялось разработке инструментов для получения первичной информации об окружающем мире, было явно недостаточным. Это относится и к химическим сенсорам, совместимым с устройствами обработки информации, сконструированными на базе микропроцессорной техники. Эта совместимость подразумевает низкую мощность, потребляемую сенсором и низкую стоимость устройств, используемых в распределенных беспроводных сетях, используемых для предупреждения о различных опасных ситуациях: взрывах, пожарах, утечках опасных газов и т.д.

С технической точки зрения проблема газоанализаторов, совместимых с беспроводными сетями, может быть решена применением сенсоров на основе полупроводниковых наноматериалов и МЭМС платформ. Основная идея этой технологии состоит в применении наноструктурированных и нанокомпозитных чувствительных материалов металлооксидных и термокаталитических слоев, нанесенных на микронагреватель, полученный с помощью кремниевой или керамической микромашиной (МЭМС) технологии. Полученный сенсор сочетает в себе преимущества обеих технологий: высокие стабильность и газовую чувствительность нанокомпозитного материала и совместимость с микропроцессорной техникой, низкую стоимость, возможность массового производства и низкое энергопотребление микроэлектронного сенсора.

В настоящей работе были разработаны, сконструированы и изготовлены два типа МЭМС платформ газовых сенсоров. Во-первых, микромашинные микронагреватели на основе кремниевой технологии. Эти платформы состоят из тонкой мембраны толщиной около 1 мкм состоящей из слоев оксида и нитрида кремния, натянутой на рамку из кремния. На поверхности этой мембраны сформирован платиновый нагреватель. Полученные образцы длительно работают при температуре до 500^0С и выдерживают технологический нагрев до 800^0С. Потребляемая при 450^0С мощность равна ~ 25 мВт. Другой тип МЭМС платформ – это керамические устройства, изготовленные на основе тонких наноструктурированных пленок оксидов алюминия и циркония. Керамические МЭМС устройства могут работать в жестких условиях окружающей среды, например в ядерных реакторных установках, в которых не могут длительно функционировать кремниевые МЭМС устройства.

Газочувствительные слои сенсоров представляют собой наноструктурированные оксидные материалы с размером частиц 2 – 10 нм, так как для газочувствительных материалов существует критический размер частиц, равный нескольким десяткам нанометров, ниже которого наноматериал становится особенно чувствительным к газам.

Сенсоры были использованы для определения ранних стадий пожара и для детектирования утечек взрывоопасных и токсичных газов.

ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ СТАЛИ 45 ОТ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ

Е.С. Ващук, Е.А. Будовских, В.Е. Громов

Сибирский государственный индустриальный университет,г.Новокузнецк
budovskih_ea@physics.sibsiu.ru

Электровзрывное легирование (ЭВЛ) – способ модификации структурно-фазовых состояний и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов, суть которого заключается в электрическом взрыве проводника, формировании из продуктов взрыва многофазной плазменной струи, оплавлении ею поверхности и насыщении расплава продуктами взрыва с последующей самозакалкой.

Целью настоящей работы является изучение микротвердости поверхностных слоев стали 45 после электровзрывного боромеднения в зависимости от степени легирования.

Выбор вида ЭВЛ был обусловлен тем, что борирование сталей повышает твердость, износо- и коррозионную стойкость поверхности. Вместе с тем, борированные слои обладают повышенной хрупкостью, которая может быть устранена при дополнительном меднении. В качестве материала подложки использовали образцы углеродистой стали 45 в отожженном состоянии с феррито-перлитной структурой. ЭВЛ осуществляли путем электрического взрыва медных фольг толщиной 15 мкм, массами 35 и 70, масса порошковой навески бора составляла 20 мг. Оценки показали, что атомное соотношение бора и меди в сформированной струе составляло 3,6:1 и 1,9:1, соответственно. Интенсивность q термосилового воздействия на поверхность задавали выбором зарядного напряжения накопителя. Ее значения были равны 6,5; 7,6; 8,8 ГВт/м^2. Соответствующие значения давления плазмы в ударно-сжатом слое составляли 15,2, 17,5 и 20 МПа, соответственно. Микротвердость HV измеряли с использованием прибора ПМТ-3 с точностью 7–10 %.

Установлено, что обработка приводит к повышению микротвердости поверхности в 5–7 раз по сравнению с исходным значением. При массе взрываемой медной фольги 70 мг и интенсивности облучения 6,5 ГВт/м^2 микротвердость поверхности составляет 910 HV, при q = 7,6 ГВт/м^2 она равна 1080 HV, при q = 8,8 ГВт/м^2 – 1130 HV. Уменьшение массы взрываемой фольги до 35 мг при тех же значениях q приводит к увеличению микротвердости от 1000 до 1411 HV. Таким образом, зависимость микротвердости от интенсивности воздействия носит линейный характер. При уменьшении массы меди влияние интенсивности термосилового воздействия на рост микротвердости увеличивается. Этот рост можно связывать с увеличением степени легирования расплава бором, а также с увеличением температуры и давления плазмы на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ (проекты №№ 08-02-00024-а, 10-07-00172-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (гос. контракт № П332, № 14.740.11.0693).

ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ И МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

С.Н. Жевненко, Е.И. Гершман, С.Ю. Сергеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, zhevnenko@misis.ru

Была разработана методика формирования висмутсодержащих нанометрических слоев по границам зерен меди и твердых растворов железа, серебра и германия в меди. Висмут вводили при 570°C из газообразных продуктов распада теллурида висмута в атмосфере водорода. Была обнаружена степенная кинетическая зависимость глубины проникновения висмута по границам зерен с показателем степени около 0,5. Глубину проникновения определяли по длине зернограничных трещин, образующихся после изгиба образцов. Поверхность границ зерен исследовали методом Оже-электронной спектроскопии. Была предложена диффузионная модель, описывающая процесс проникновения висмута. Модель основана на предположении о том, что процесс проникновения висмута по границам зерен меди протекает по механизму диффузионного роста тонкой жидкой фазы (ширина жидкой фазы равна ширине границы зерна, т.е. порядка нанометра). Предлагаемая модель впервые предложена для описания процесса жидкометаллического проникновения по границам зерен и удовлетворительно описывает экспериментальные результаты. Исследованы и обсуждены причины влияния примесей железа, серебра и германия на скорость формирования зернограничных висмутсодержащих слоев. Исследования границ зерен твердых растворов проводили методами Оже-электронной спектроскопии после скола в камере Оже-спектрометра и сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что на поверхности границ зерен сплавов медь-0,4 ат. % железа образуются выделения фазы размером несколько десятков нанометров. В системе медь-серебро была обнаружена зернограничная сегрегация серебра с коэффициентом обогащения 3,5 при объемной концентрации 1,4 ат.% Ag.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОДЛОЖЕК С ОПРЕДЕЛЕННОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ В БИОТЕХНОЛОГИЯХ И МЕДИЦИНЕ

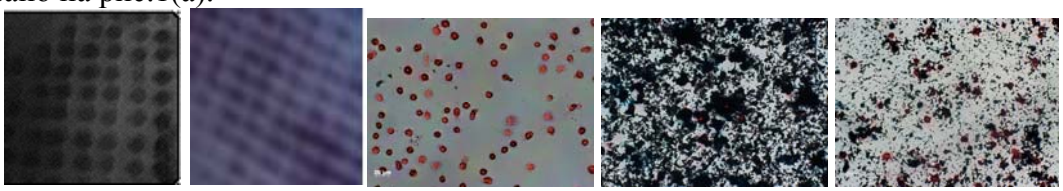
Т.А.Игнатьева[1], А.М. Бовда[1], Б.К. Прядкин[1], В.В.Кирошка[2], И.И.Самченко[2], Т.П.Бондаренко[2]

[1]Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина
[2]Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г.Харьков, Украина
taignatieva@mail.ru; vvkiroshka@mail.ru

Наночастицы, обладающие магнитными свойствами, представляют значительный интерес для медицины, что связано с возможностью дистанционного управления ими при наложении внешнего магнитного поля. В то же время возникает проблема однородного распределения наночастиц в биологических объектах (ткань, орган) за счет высокой их агрегационной способности, что ограничивает их использование в медико-биологических целях. Равномерность распределения наночастиц особенно важна в случае применении их в онкологии, когда при магнитных превращениях под действием внешнего магнитного поля происходит разогрев опухоли и гибель раковых клеток.

В настоящей работе, мы протестировали влияние внешнего магнитного поля на характер взаимодействия и распределения наночастиц магнетита в культуре клеток. Определенная геометрическая конфигурация подложки в совокупности с магнитом из ниодим железо бор позволяет решить эту задачу, по крайней мере, в первом приближении.

Для изучения влияния внешнего магнитного поля была изготовлена подложка из магнитомягкого материала специальной конфигурации для выравнивания магнитного поля. Распределение наночастиц по поверхности показано на рис.1(а).



а б в г

Рис 1. Распределение наночастиц в условиях действия внешнего магнитного поля и без него, где: а – на магнитной подложке, б,в,г – в культуре клеток, б - культура клеток, в - культура клеток с наночастицами, г - культура клеток с наночастицами в условиях действия внешнего магнитного поля.

Результаты влияния внешнего магнитного поля на характер взаимодействия и распределения наночастиц магнетита в культуре клеток показаны на рисунке 1 (б, в, г).

Сравнивая полученные результаты видно, что наличие внешнего магнитного поля 80-100 Э) снижает степень агрегации наночастиц между собой и определяет более равномерный характер их распределения в культуре клеток. Кроме того, по всей видимости, внешнее магнитное поле может способствовать улучшению проникновения наночастиц внутрь клеток.

СОЗДАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЯХ С ПОВЫШЕННОЙ ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Е.В.Костюхина, Ж.В. Еремеева

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, zhenulechka88@mail.ru

В большинстве случаев причиной выхода из строя машин и механизмов является износ трущихся сопряжений, а также разрушение материалов при повышенных температурах. Многокомпонентное диффузионное насыщение порошковых сталей позволяет создавать на их поверхностях многофункциональные покрытия с повышенными износостойкостью и жаростойкостью. Получаемый диффузионный слой имеет сложную гетерогенную структуру и повышенную твердость по сравнению с основой. Он имеет сложную луковичную структуру состоящую из чередующихся слоев карбида хрома, сложных карбидов хрома, марганца и ванадия.

Образцы изготовляли по двум технологическим схемам:

1. Прессование + диффузионное многокомпонентное насыщение
2. Прессование + ГШ + диффузионное многокомпонентное насыщение

Диффузионное многокомпонентное насыщение проводилось расплаве солей с индукционным нагревом следующего состава:

20 % $AlCl_3$ + 20 % NaCl + 20 % $BaCl_2$ + 40 % [ФХ001А+ФМн90+ФВ50У04]

Температура диффузионного многокомпонентного насыщения варьировалась в пределах 900-1250 ^{o}C. Время насыщения от 10 мин до 60 мин. Время насыщения от 10 мин до 60 мин., скорость нагрева 50 до 300 град/сек.

Технологические параметры – время, скорость нагрева, температура оказывают существенное влияние на толщину и структуру получаемых диффузионных слоев. Была проведена оптимизация режимов многокомпонентного диффузионного насыщения.

После проведения диффузионного многокомпонентного насыщения образцы были подвергнуты комплексному трибологическому испытанию по схеме “стержень - диск”, а также испытаниям на жаростойкость при температурах 500, 600, 700, 800 ^{o}C.

По сравнению с порошковыми сталями без насыщения и литой сталью 45, порошковые стали с многофункциональными диффузионными покрытиями показали, что их износостойкость возросла в 3 раза, жаростойкость при указанных температурах повысилась в 4 раза.

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.П. Кощеев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, г. Москва, koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА) характеризуются необычностью способа получения (в том числе и при утилизации взрывчатых веществ), возможностью производства наноалмазов в промышленных масштабах, уникальностью сочетания физико-химических свойств, и многообразием практических применений УДА в современных технологиях. В связи с малыми размерами частиц детонационных алмазов (4-6 нм) поверхность УДА содержит большое количество функциональных групп различного состава, зависящего от условий синтеза и очистки. Детальная характеристика химических свойств поверхности наноалмазов, как на стадии производства, так и при последующей направленной химической модификации, является важной задачей в области практических применений УДА.

В работе приведены результаты систематических исследований химии поверхности УДА методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) с программированным нагревом с целью иллюстрации возможностей этого метода для паспортизации химических свойств УДА различных типов и для характеристики поверхности после химической модификации.

Использованы порошки УДА нескольких типов, производимых по детонационной технологии в различных научных центрах. Технология получения различных образцов отличалась деталями как непосредственно взрывного синтеза углеродной шихты (состав взрывчатых веществ, условия детонационного синтеза), так и особенностями химической экстракции алмазной фазы из шихты обработкой в минеральных кислотах.

Показано, что различные типы УДА отличаются друг от друга в основном концентрацией, составом и структурой разнообразных функциональных групп, разлагающихся с образованием летучих продуктов в различных температурных интервалах и представляющих собой «отпечатки пальцев» процессов синтеза и химической очистки УДА. Температурные профили летучих продуктов терморазложения этих групп, измеряемые с помощью ТДМС, могут рассматриваться как «химические паспорта» УДА, содержащие информацию об индивидуальных особенностях наноалмазов различных типов, а также об изменениях функционального поверхностного покрова наночастиц в результате химической модификации.

Продемонстрирована роль химии поверхности при некоторых практических применениях УДА (суспензии, полимерные композиты). Исследована эффективность способов модификации поверхности с помощью «жесткой» обработки в кислотах и термокисления для получения «стандартизированного» наноалмазного продукта с унифицированным функциональным поверхностным покровом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

А.В. Волков[1], Н.В. Латухина[2], В.А. Китаева[1], Г.А. Писаренко[2], А.С. Рогожин[2]

[1] Самарский государственный университет имени академика С. П. Королева, г. Самара, volkov@ssau.samara.ru
[2]Самарский государственный университет, г. Самара, natalat@yandex.ru

Использование пористого кремния (ПК) в фотоприемниках позволяет значительно повысить эффективность преобразования энергии [1]. Чтобы сделать процесс создания ПК хорошо воспроизводимым, в качестве исходной используют поверхность с заранее заданными затравками для травления. В нашей работе ПК формировался электролитическим травлением на текстурированной поверхности монокристаллического кремния, представляющей собой поверхность, заполненную правильными четырехгранными пирамидками. На такой поверхности порообразование происходит в местах соприкосновения оснований пирамидок, образуя щелевидные поры в их основании, при этом поверхность стенок остается в исходном состоянии, не подвергаясь травлению (рис. 1.). В результате пирамиды оказываются отделенными друг от друга областями пористого кремния с высоким удельным сопротивлением (темные области на рис. 1). Если травлению подвергаются диодные структуры, у которых p-n-переход формировался диффузией примеси со стороны текстурированной поверхности, после электролитического травления рабочая поверхность остается исходного типа проводимости. Таким образом, полученная в результате электролитического травления структура представляет собой систему вертикальных дискретных диодов с торцевыми поверхностями в виде правильных четырехгранных пирамид, расположенных на монокристаллической подложке. Подобная система обладает хорошими фотоэлектрическими характеристиками, т.к. поглощение света происходит не только на торцевой поверхности диодов n-типа проводимости, но и на их боковых поверхностях, являющихся стенками щелевидных пор, где фотогенерация электронно-дырочных пар происходит в непостредственной близости от p-n-перехода. К тому же нанокристаллическая структура стенок пор приводит к заметному увеличению поглощения света в коротковолновой части спектра. Таким образом, структуры с пористым слоем, образованным на текстурированной поверхности, обладают заметно более высокими фотоэлектрическими характеристиками, чем структуры с текстурированной поверхностью без пористого слоя [1,2]

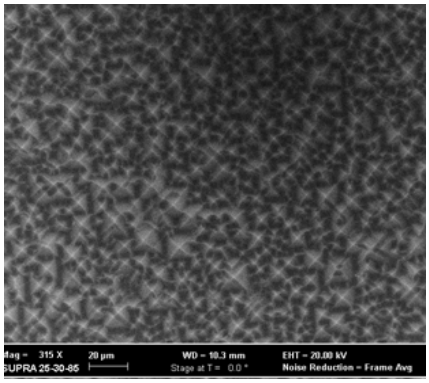


Рис.1. Вид текстурированной поверхности кремния после электролитического травления

1.Н.В. Латухина и др. // Харьковская нанотехнологич. Ассамблея. Т.2. Харьков: ННЦ «ХФТИ». ИПП «Контраст», 2006, с.207-211

2.Н.В. Латухина и др. // Известия Самарского научного центра РАН. Т. 11. № 3 (29). С. 66 - 71

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ПРИ НАГРЕВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЕЙ

А.В.Макаров, А.С.Юровских, Н.А.Поздеева

Институт машиноведения УрО РАН, makarov@imach.uran.ru
Уральский федеральный университет,г.Екатеринбург
artem.yurovskikh@mail.ru

В экспериментальных работах Д.Ригни, М.Хейльманна, В.Кларка, Л.Г.Коршунова обнаружено, что тонкие (≤10 мкм) слои металлов, примыкающие к поверхности трения и претерпевшие наибольшую пластическую деформацию, имеют ультрадисперсное (нанокристаллическое) строение [1, 2]. При детальном изучении меди после фрикционного воздействия установлено, что пластическая деформация поверхностных структур при контактном нагружении осуществляется посредством относительных разворотов фрагментов вокруг одной оси, перпендикулярной направлению трения и параллельной поверхности трения [1]. В настоящей работе с использованием современной просвечивающей электронной микроскопии формирование нанокристаллической структуры продемонстрировано на примере высокопрочной и хрупкой высокоуглеродистой стали 80С4 (0,82 % С; 4,20 % Si), подвергнутой закалке, обработке холодом и фрикционной обработке твердосплавным индентором в безокислительной среде газообразного азота. Показано последовательное развитие в поверхностном слое стали под действием трения ротационной пластичности, которая характеризуется относительными разворотами структурных элементов (фрагментов), сформированных в материале в ходе процессов скольжения и двойникования. В результате ротаций фрагментов формируются их границы, которые вначале представляют собой сложные дислокационные скопления, имеющие значительную ширину. В ходе дальнейших ротаций фрагментов их дислокационные преимущественно малоугловые границы перестраиваются в тонкие большеугловые границы, образованные частичными дисклинациями, и таким образом в стали 80С4 возникает нанокристаллическая структура трения с размерами кристаллитов от нескольких нанометров до десятков нанометров.

Эволюция при нагреве (выдержка 1 ч) нанокристаллической структуры исследована на закаленной лазером стали 20 (0,20 % С) со структурой реечного мартенсита, подвергнутой наноструктурирующей фрикционной обработке индентором из микролита (Al_2O_3). Обнаружено сохранение дисперсной структуры с размером кристаллитов не более 100 нм после отпуска при 350°С, а в отдельных участках поверхностного слоя – и после нагрева до 450 и даже 550°С. Это во многом объясняет высокое сопротивление термическому разупрочнению нанокристаллического слоя, сформированного трением на поверхности закаленной лазером низкоуглеродистой конструкционной стали.

Работа выполнена при поддержке проекта № 09-Т-1-1002 по программе ОЭММПУ РАН №13 и междисциплинарного проекта УрО РАН № 09-М-12-2002.

Литература

[1] I. Heilmann, W.A.Clark, D.A.Rigney, Acta Metallurgica. 31 (1983) No.8. 1293.

[2] L.G.Korshunov, A.V.Makarov, N.L.Chernenko, The Physics of Metals and Metallography. 90 (2000) S.1. S48.

НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

А.В.Макаров

Институт машиноведения УрО РАН,г.Екатеринбург
makarov@imach.uran.ru

В представленном обзорном докладе рассмотрены научные и технологические основы фрикционной обработки, позволяющей создавать функциональные нанокристаллические слои с повышенными прочностными и трибологическими свойствами на поверхности практически любых металлических материалов, включая высокопрочные и труднодеформируемые сплавы [1-5]. Отмечается важнейшая роль специфики напряженного состояния в зоне фрикционного контакта в реализации ротационного механизма пластической деформации, приводящего к формированию нанокристаллических структур трения. Для поверхностного слоя конструкционной стали, подвергнутой фрикционной обработке скользящим индентором, проведен сравнительный анализ расчетного распределения накопленной деформации (по результатам математического моделирования) с распределением по глубине слоя микротвердости и плотности дислокаций. Установлена определяющая роль сдвиговой компоненты деформации в накоплении пластической деформации при фрикционной обработке [4]. Отмечается, что проведение фрикционной обработки в безокислительной среде (аргон, азот), предотвращающей охрупчивание поверхностного слоя, способствует формированию более дисперсных и однородных нанокристаллических структур. Установлена возможность низкотемпературного модифицирования стальных поверхностей в процессе их наноструктурирования фрикционной обработкой в жидком азоте [5]. Показано влияние концентрации углерода и ряда элементов замещения на микротвердость и сопротивление нанокристаллического мартенсита термическому разупрочнению при нагреве, в том числе длительном (до 20 ч). Рассмотрены изменения трибологических и механических (в условиях статического и циклического растяжения) свойств углеродистых сталей в результате фрикционной и комбинированных деформационно-термических обработок. Показано, что оптимизация режимов фрикционной обработки должна проводиться не только по параметрам деформационного упрочнения, но также с учетом обусловленной деформационной обработкой поврежденностью металла, которая способствует ускоренному трещинообразованию при последующем нагружении [4].

Работа выполнена при поддержке проекта №09-П-1-1008 по программе Президиума РАН №22 и проекта № 09-Т-1-1002 по программе ОЭММПУ РАН №13.

Литература

[1] А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, Трение и износ. 24 (2003) 301.

[2] Патент 2194773 (Россия) / А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, А.Л.Осинцева.

[3] А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, И.Ю.Малыгина, И.Л.Солодова, Металловедение и термическая обработка металлов. (2007) №3 57.

[4] A.V.Makarov, R.A.Savrai, N.A.Pozdejeva, S.V.Smirnov, D.I.Vichuzhanin, L.G.Korshunov, I.Yu.Malygina, Surface and Coatings Technology. 205 (2010) 841.

[5] А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, В.Б.Выходец, Т.Е.Куренных, Р.А.Саврай, Физика металлов и металловедение. 110 (2010) №5 530.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФРИКЦИОННОЙ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В.П.Кузнецов, А.В.Макаров, Н.А.Поздеева, Р.А.Саврай, С.А.Роговая

Курганский государственный университет, г.Курган, wpkuzn@mail.ru
Институт машиноведения УрО РАН, г.Екатеринбург, makarov@imach.uran.ru

Фрикционная обработка в условиях трения скольжения, исключающих заметный нагрев поверхности трения, является эффективным способом наноструктурирования и упрочнения поверхностных слоев металлических материалов [1-3], а также создания микрорельефа поверхности с низкой шероховатостью. Показано [3], что величина накопленной в процессе фрикционной обработки деформации возрастает с увеличением коэффициента трения в паре «индентор – обрабатываемый материал». На коэффициент трения в сильной степени влияет среда фрикционного нагружения, а также материал индентора, поскольку от химической природы и кристаллического строения трущихся тел зависит адгезионная составляющая силы трения.

Цель работы заключалась в изучении влияния различных технологических условий фрикционной обработки на коэффициент трения f, шероховатость и фрактографию поверхностей трения, а также величину деформационного упрочнения нержавеющих сталей мартенситного (сталь 20Х13) и аустенитного (сталь 10Х18Н10Т) классов. При фрикционном нагружении варьировались следующие технологические условия: материал индентора, среда (СОТС – смазочно-охлаждающая технологическая среда, воздух, аргон), нагрузка. Установлено, что фрикционное нагружение индентором из натурального алмаза характеризуется очень низким коэффициентом трения как при испытаниях с СОТС (f=0,05-0,08), так и при сухом трении (f=0,06-0,09), и незначительным деформационным упрочнением сталей. Это согласуется с данными работы [3], в которой для f=0,1 была оценена величина максимальной накопленной деформации, не превышающая ε=0,5. Следовательно натуральный алмаз не может быть использован в технологиях наноструктурирующей фрикционной обработки стальных поверхностей, поскольку из-за низкого коэффициента трения не обеспечивает значительных сдвиговых деформаций. Для фрикционной обработки стали 20Х13 в состоянии поставки (отжиг) и после закалки и отпуска при 560°С, а также аустенитной стали 10Х18Н10Т наиболее эффективен индентор из синтетического алмаза (f=0,17-0,41 при трении без СОТС), обеспечивающий существенное упрочнение и низкую шероховатость обработанных поверхностей, в отличие от инденторов из нитрида бора DBN и твердого сплава ВК-8, обработка которыми сопровождается интенсивным адгезионным изнашиванием нержавеющих сталей и их переносом на поверхность инденторов (f=0,44-0,72).

Работа выполнена при поддержке проекта № 09-Т-1-1002 по программе ОЭММПУ РАН №13 и междисциплинарного проекта УрО РАН № 09-М-12-2002.

Литература

[1] Патент 2194773 (Россия) / А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, А.Л.Осинцева.

[2] А.В.Макаров, Л.Г.Коршунов, Известия ВУЗов. Физика. (2004) №8 65.

[3] A.V.Makarov, R.A.Savrai, N.A.Pozdejeva, S.V.Smirnov, D.I.Vichuzhanin, L.G.Korshunov, I.Yu.Malygina, Surface and Coatings Technology. 205 (2010) 841.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

А.Е. Миронов, Д.Г. Громов

Московский государственный институт электронной техники, г.Москва
mironov.mae@gmail.com

В настоящее время углеродные структуры являются одним из наиболее изучаемых материалов микро- и наноэлектроники. Они обладают обилием интересных свойств, что позволяет найти им применение во многих областях производства.

Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) является одним из наиболее распространенных методов получения углеродных структур. При этом используются такие углеродсодержащие компоненты как этилен, ацетилен, бензол, этиловый спирт, предельные углеводороды и др. Температура разложения этих веществ находится в пределах 600-800ºС. Однако в некоторых технологиях такие высокие температуры являются недопустимыми, например, в технологии производства интегральных микросхем.

Настоящая работа посвящена термодинамическому моделированию процесса осаждения углеродных структур из различных реагентов с целью поиска оптимального температурного диапазона, и концентрации исходных веществ.

Аналитическая часть работы включала в себя поиск и отбор термодинамических данных для компонентов, способных образовываться в результате процесса химического осаждения из газовой фазы. После этого по известным термодинамическим формулам были вычислены константы химических реакций, способных происходить в анализируемой системе. Затем была составлена система из уравнений закона действующих масс для всех учитываемых химических реакций и уравнения постоянства давления системы. Решение этой системы позволяет вычислить зависимость выхода углерода в системе от состава исходной газовой смеси и температуры процесса. Подобный анализ проводился для различных углеродсодержащих реагентов, наиболее интересными получились результаты для системы $CO+H_2$.

Для чистого CO расчет показал, что выход углерода практически не зависит от температуры процесса. Однако при добавлении водорода к CO ($CO:H_2$~1:10) ситуация существенно изменяется. С увеличением концентрации водорода при температуре порядка 400-500ºС наблюдается возрастание выхода твердофазного углерода. При этом интересным является факт, что при увеличении температуры выше 600ºС процесс выделения углерода сменяется процессом его травления.

В соответствии с расчетом были проведены эксперименты с использованием газовой смеси CO+H2: при 480ºС и 630ºС. Эксперименты подтвердили расчет: при 480ºС наблюдалось выделение твердофазного углерода в виде углеродных нанотрубок, а при 630ºС – имело место травление углеродного слоя.

Результаты эксперимента показывают, что проведение термодинамического расчета процессов ХОГФ позволяет предсказать направление и скорость процесса в заданном температурном диапазоне, и соотношении исходных компонентов. Работа выполнена при проведении поисковой научно-исследовательской работы НК-556П(10) в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЭФФЕКТЫ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ И ПАМЯТИ ФОРМЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

Л.Л. Мейснер[1,2], А.А. Нейман[1], А.И. Лотков[1], В.П. Сергеев[1], А.Р.Сунгатулин[1]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*
[2]*Томский государственный университет, г. Томск, nasa@ispms.tsc.ru*

В настоящее время благодаря уникальным неупругим свойствам, которыми обладают сплавы на основе никелид титана, их используют для изготовления медицинских имплантатов. При этом существенно возросла роль *поверхности* таких изделий. Изменяя химический состав поверхностного слоя никелида титана такими элементами как углерод, кремний, тантал можно существенно повысить коррозионную стойкость, а таким элементом как молибден – улучшить пластические свойства, в том числе механическую циклостойкость изделия из такого композиционного материала. Однако для сохранения функциональных свойств (сверхэластичность (СЭ) и память формы (ПФ)) в никелиде титана, модифицированный слой или покрытие должны иметь довольно малую толщину.

Цель работы – изучить закономерности накопления и возврата неупругой деформации кручения в образцах никелида титана ($Ti_{49.5}Ni_{50.5}$) с покрытиями нанометровой толщины (~200 нм) из молибдена и тантала, модифицированными ионными пучками Si^+, Mo^+, Ta^+.

Обнаружено, что в образцах TiNi с немодифицированными покрытиями из молибдена и тантала при одинаковых внешних условиях (приложенных нагрузках и температуре испытаний) величины накапливаемых обратимых деформаций понижаются в 1.5–2 раза по сравнению с образцами без покрытий. Однако эффекты СЭ и ПФ проявляются практически полностью, без значимого накопления остаточной деформации. При этом наблюдается перераспределение вкладов в возврат неупругой деформации за счет механизмов СЭ и ПФ, что связано с изменением химического состава в прилежащих к покрытию слоях никелида титана, и наличием остаточных напряжений, синтезированных в композициях «покрытие/подложка» в результате магнетронного осаждения.

Ионно-лучевая модификация композиций из никелида титана с покрытием из молибдена или тантала с использованием ионов Si^+, Mo^+, Ta^+ привела к: 1) изменению субструктуры наружного слоя покрытий; 2) изменению концентраций углерода и кислорода и их первоначального распределения между покрытием и подложкой; 3) повышению прочности сцепления покрытий с подложкой и некоторому снижению их пластических свойств; 4) восстановлению соотношения между вкладами в обратимую деформацию по механизмам СЭ и ПФ, и деформационных параметров эффекта памяти формы до уровня, характерного для образцов из никелида титана без покрытий; 5) возврату температурных интервалов проявления неупругих свойств к температурным интервалам, соответствующим значениям в образцах из никелида титана без покрытий.

Работа выполнена по проектам № III.20.2.1. (2010–2012), №57 (2009–2011), Государственному контракту № 16.740.11.0140 и при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ГЕРМАНИЯ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ

П.Л. Новиков, Ж.В. Смагина, А.В. Двуреченский

Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, г.Новосибирск, novikov@isp.nsc.ru

В области создания массивов квантовых точек наибольший интерес представляет разработка методов, позволяющих формировать массивы с регулярным расположением квантовых точек в плоскости и в пространстве. Прорыв в этом направлении может быть достигнут путем гетероэпитаксиального роста на подложках со специально приготовленным рельефом. Метод заключается в том, что сначала с помощью электронной или голографической литографии на поверхности подложки формируется система регулярно расположенных ямок. Затем, после специальной предростовой подготовки на структурированной подложке производится рост гетероэпитаксиальной пленки, в процессе которого формируется пространственно-упорядоченный массив квантовых точек [1]. Несмотря на значительный объем исследований роста на структурированных подложках, остаются малоизученными аспекты, связанные с механизмом поверхностной диффузии и образования трехмерных островков в таких системах.

В данной работе методом молекулярной динамики с использованием эмпирического потенциала Терсоффа рассчитана энергетическая поверхность гетероструктуры на начальных стадиях роста пленки Ge на структурированной подложке Si(100). Расчеты проводились для ямок в форме перевернутых пирамид с квадратным основанием, стороны которого ориентированы вдоль направлений типа (110). Известно, что такую форму приобретают ямки в эксперименте на стадии предростовой подготовки после осаждения буферного слоя Si [2]. Латеральный размер ямок варьировался от 5 до 30 нм. Показано, что на краю ямки возникает энергетический барьер ~1 эВ, а вдоль линий пересечения стенок ямки располагаются цепочки минимумов глубиной приблизительно -2.6 эВ. Наиболее глубокий минимум -2.9 эВ расположен на донышке ямки. В случае ямок в форме усеченных перевернутых пирамид в углах квадратных донышек формируется по четыре минимума глубиной -2.75 эВ. Отметим, что такое же расположение наблюдалось для островков Ge, выращенных экспериментально в ямках, имеющих форму усеченных перевернутых пирамид [3].

В работе также показано, что в процессе заполнения ямок германием глубина и положения минимумов изменяются периодически с периодом 1 моноатомный слой. С учетом рассчитанной энергетической поверхности обсуждается микроскопический механизм атомной диффузии на структурированной подложке.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-02-01181).

[1]. Zh. Zhong, A. Halilovic, T. Fromherz, F. Schäffler, and G. Bauer, Two-dimensional periodic positioning of self-assembled Ge islands on prepatterned Si (001) substrates, Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4779.

[2]. Gang Chen, H. Lichtenberger, G. Bauer, W. Jantsch, and F. Schäffler, Initial stage of the two-dimensional to three-dimensional transition of a strained SiGe layer on a pit-patterned Si(001) template, Phys. Rev. B **74** (2006) 035302.

[3]. C. Dais, H. H. Solak, E. Müller, and D. Grützmacher, Impact of template variations on shape and arrangement of Si/Ge quantum dot arrays, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 143102.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ ФОСФИДА ИНДИЯ

Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, А.С. Гайчук

Бердянский государственный педагогический университет, г.Бердянск
yanasuchikova@mail.ru

Различные методы для самоорганизованного формирования наноструктур интенсивно развиваются ввиду использования данных структур для электронных устройств, фотонных устройств, химических и биохимических датчиков. Одним из наиболее перспективных материалов на данный момент считается пористый фосфид индия. Пористые слои InP (рис.1) формируются методом электрохимического травления.

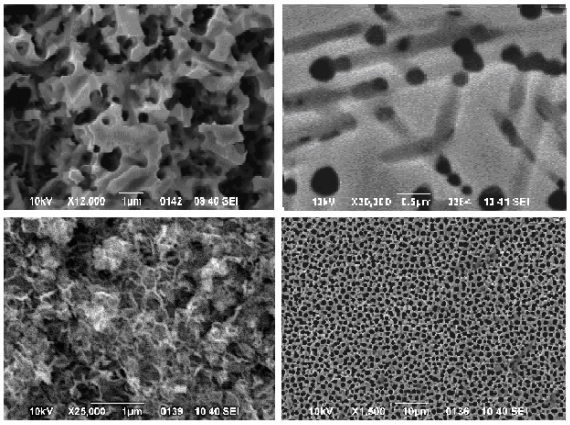


Рис.1. Пористый фосфид индия, полученный методом электрохимического травления

По результатам эксперимента удалось установить следующие факты:

Микроструктура слоя *por*-InP коррелирует с величиной тока формирования.

При равных условиях (идентичные кристаллы, одинаковый заряд и концентрация анионов в растворе) скорость электролитической реакции зависит от типа участвующего в реакции аниона.

Поведение полупроводника при электрохимической обработке зависит от типа и концентрации основных носителей.

При травлении сильнолегированных кристаллов образование пор возникает преимущественно в местах скопления носителей заряда, так называемых полосах сегрегации примеси.

При травлении кристаллов *n*-типа удалось установить, что процесс образования пор наблюдался в различных составах травителя даже при небольших промежутках времени (меньше 5мин) и низких плотностях тока (меньших 30 мА/см^2).

При травлении *p*-InP удалось получить пористую структуру удовлетворительного качества только при использовании соляной кислоты (концентрация не меньше 5%) при плотностях тока 100-200мА/см^2 и времени травления от 15 мин и выше. При этом использовался режим дополнительного освещения образцов вольфрамовой лампой во время электролитического травления.

Методом EDAX был установлен химический состав элементов на поверхности пористого *p*-InP. По результатам этих данных можно сделать вывод, что на поверхности пористого *p*-InP не образовалось плотной окисной пленки, также не наблюдается наличие элементов, входящих в состав травителя.

Время анодирования обнаруживает четкую корреляцию с глубиной пористого слоя.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ $Mg(Fe_{0.8\pm X}Ga_{0.2\pm Y})_2O_{4\pm\delta}$ НА КРЕМНИИ

А.В.Труханов[1], А.И.Стогний[1], Н.Н. Новицкий[1], С.В.Труханов[1], Г.Д.Нипан[2], В.А.Кецко[2]

[1]*Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь*

[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва, truhanov86@mail.ru*

Создание оксидных пленочных структур ферромагнетик-полупроводник (ФП) с электрофизическими характеристиками, соответствующими объемным структурам керамики или монокристалла, предполагает экспериментальное определение условий конформного переноса материала мишени на подложку и его кристаллизации.

В качестве метода получения пленочных образцов номинального состава $Mg(Fe_{0.8\pm x}Ga_{0.2\pm y})_2O_{4\pm\delta}$ был использован метод ионно-лучевого распыления (ИЛР) в вакууме. В качестве мишени были использованы компактированные полиэдры (5x5x80 мм) поликристаллического $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4+\delta}$. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КБЭ, диаметром 76 мм. Температура в камере ИЛР составляла 400 К, рабочее давление кислорода - не более 0.2 Па и предельный вакуум до 0.01 Па, скорость осаждения материала мишени на подложку составляла-135 нм/час. Для оптимизации получения пленочных материалов (предотвращение стороннего фазообразования на интерфейсе пленка-подложка, обусловленного химическими реакциями материала пленки с кремнием) были использованы диффузионные барьеры – наноразмерные слои SiO_x (2-4 нм) и TiO_x (6-10 нм).

Образцы пленок, полученные в результате распыления керамической мишени $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4+\delta}$ ионами кислорода, были отожжены в температурном интервале 973 - 1273 К. После отжига пленок при 1273 К в течении 1 часа методом рентгеновских лучей удалось идентифицировать примесную фазу гематита α-Fe_2O_3. Снижение температуры отжига до 1173 К позволило синтезировать пленку толщиной порядка 200 нм содержащую фазу со структурой типа шпинели (фаза исходной керамической мишени). При температурах ниже 1173 К формирование фазы со структурой типа шпинели не зафиксировано. Данные послойной оже-спектроскопии свидетельствуют о равномерном распределении элементов по толщине пленки.

Совокупный анализ представленных результатов показал, что формирование на поверхности кремния наноразмерных слоев оксида кремния и оксида титана, дальнейшее осаждение продуктов распыления керамики $Mg(Ga_{0.2}Fe_{0.8})_2O_4$ ионами кислорода в виде агломератов MgO, GaO_x, FeO_x , а также последующий отжиг пленочных образцов при 1173 К - являются достаточными условиями формирования пленки со структурой шпинели.

Работа была частично профинансирована БРФФИ в рамках проекта Ф10М-017

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Zr И N НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N

Е.Н. Шефтель, Г.Ш. Усманова, П.К. Сидоренко.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, usmanova@imet.ac.ru

Пленки эвтектических сплавов квазибинарных систем Fe–$Me_{IV,V}X$ (где MeIV,V – Me IV и V групп Периодической системы, а X – C, N, O) являются перспективным магнитно-мягким материалом. В этих сплавах при соотношении ат.%Me/ат.%X~1, возможно получение структуры, состоящей из ферромагнитной фазы (α-Fe) с наноразмерным зерном (~10−15 нм) и немагнитной карбидной, нитридной, оксидной твёрдой фазы MeX с размером зерна менее 2 нм. Такая структура обеспечивает: высокую индукцию насыщения B_S (до 1,75 Тл), низкую коэрцитивную силу H_C (< 0,1 Э), термодинамическую стабильность и износостойкость материла. Можно ожидать, что дальнейшее повышение B_S такого класса пленок при сохранении минимальных значений H_C возможно при увеличении объёмной доли ферромагнитного железа, за счет снижения содержания немагнитной фазы MeX.

В настоящей работе для системы Fe−ZrN получены 3 серии образцов с различным содержанием Zr и N при ат%Zr/ат%N~1 составов $Fe_{100-2x}Zr_xN_x$, где X = 3, 5, 10 ат.%. (1 серия - $Fe_{94}Zr_3N_3$, 2 серия - $Fe_{90}Zr_5N_5$ и 3 серия - $Fe_{80}Zr_{10}N_{10}$). Пленки серий 1 и 3 получены методом магнетронного напыления, а пленки серии 2 – методом ионно-плазменного напыления. Толщина исследованных пленок − 1 мкм. Методом рентгеноструктурного анализа с последующей обработкой спектров с помощью специального пакета программ исследовано фазово-структурное состояние пленок в исходном (после напыления) состоянии и после отжига при 400−650 °C 1 час, изучена эволюции структуры и магнитных свойств пленок при отжиге (определены объемные доли ($V_{об}$), размер зерна (D) и параметр решетки (a) образующихся фаз, определены величина и знак остаточных макронапряжений, измерены H_C и B_S пленок).

Показано, что в исходном состоянии пленки имеют смешанную структуру, состоящую из аморфной и нанокристаллических фаз. При этом, чем больше содержание Zr и N плёнке, тем больше количество аморфной фазы. В процессе отжига с повышением температуры проходит процесс нанокристаллизации и меняется фазовый состав. При этом фазовый состав зависит от химического состава плёнки. Показано, что в пленках состава $Fe_{80}Zr_{10}N_{10}$ в процессе отжига формируется композитного типа структура, состоящая из ферромагнитной фазы на основе α-Fe с размером зерна ~10-15 нм и термодинамически стабильной, твёрдой немагнитной фазы ZrN. Плёнки с такой структурой характеризуются индукцией насыщения B_S = 1,7-1,9 Тл и коэрцитивной силой H_C = 0,05-1 Э.

ПЛЕНКИ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Н.И.ФАЙНЕР

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г.Новосибирск
e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

В микроэлектронике тонкие пленки карбонитрида кремния могут быть использованы как подзатворные и межслоевые, пассивирующие диэлектрики, в оптике как прозрачные покрытия в широком диапазоне длин волн, а также как тугоплавкие твердые, упрочняющие, защитные и коррозионностойкие покрытия.

Синтез пленок осуществлялся плазмохимическим разложением летучих кремнийорганических соединений, принадлежащих к классу силазанов: гексаметилдисилазана, тетраметилдисилазана и гексаметилциклотрисилазана – в смесях с гелием, азотом и аммиаком в интервале температур 373-1173 K. Основной целью работы являлось изучение влияния дизайна исходного вещества-предшественника, температуры синтеза на физико-химические и функциональные свойства пленок карбонитри да кремния.

Проведенные спектроскопические исследования тонких пленок методами ИК- и КР-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что тонкие низкотемпературные (373-573 K) пленки соответствуют составу $SiC_xN_yO_z$:H. Структура и фазовый состав этих пленок изучались рентгеноструктурным методом с использованием синхротронного излучения и высокоразрешающей просвечивающей микроскопии. Определено, что диэлектрические пленки представляют собой нанокомпозитный материал, в аморфной матрице которого распределены нанокристаллы α -Si_3N_4 фазы с размером от 2 до 20 нм. Микротвердость пленок $SiC_xN_yO_z$:H изменяется от 0.35 до 15 ГПа, модуль Юнга - от 2.5 до 80 ГПа. Эти пленки оптически прозрачны в широкой области длин волн. Максимальное пропускание света для пленок составляет 93-95 % в области λ = 370-2000 нм. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g равна 3.4 – 5,35 эВ в зависимости от условий синтеза. Пленки $SiC_xN_yO_z$:H - хорошие low-k диэлектрики (ε = 2,5÷4,5 $\rho = 10^{11} \div 10^{16}$ Ом×см). Величина электрического поля пробоя пленки $E_{пр}$ равна 1 МВ/см. Таким образом, пленки $SiC_xN_yO_z$:H являются перспективными low-k диэлектриками для наноэлектронных приборов нового поколения и прозрачными материалами.

Было показано, что высокотемпературные (673-1173 K) пленки соответствуют формуле SiC_xN_y. Установлено, что три элемента, входящие в состав этих пленок, кремний, углерод и азот образуют химические связи между собой. Пленки SiC_xN_y также являются нанокомпозитным материалом, в аморфной матрице которого распределены нанокристаллы α -Si_3N_4 фазы с большим размером - от 20до 80 нм. Эти пленки характеризуются высокими значениями микротвердости (20-36 ГПа) и модуля Юнга (120-180 ГПа), что связано с отсутствием водорода и более высоким содержанием кремния и углерода в них. Кроме того, они устойчивы к действию высокотемпературного отжига (более 1273 K), агрессивных сред. Не смотря на меньшие значения пропускания света (85-90%) они также являются оптически прозрачными. Таким образом, пленки SiC_xN_y могут быть использованы в качестве тугоплавких, коррозионно-стойких, твердых, прозрачных защитных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-07-00274) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 97.

ПОРОГ ЗАРОЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

А.Ю. Рашковский, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн

Центральный Научно-Исследовательский Институт черной металлургии им. И.П. Бардина, ООО НТВП «Поверхность», г. Москва
a_rashkovskiy@sprg.ru

Известно, что для получения стабильных по электронным свойствам структур из полупроводниковых материалов, необходимо контролировать размер их частиц. Однако для каждого материала существует свой собственный порог зарождения наноразмерных эффектов, начиная с которого свойства полупроводника начинают существенно изменяться по сравнению с крупно- или монокристаллическим материалом. Для определения таких порогов в различных полупроводниковых материалах необходимо точно знать причины и количественные характеристики изменения электронной структуры. Наиболее мощными методами изучения этих эффектов являются методы электронной спектроскопии.

Данная работа посвящена использованию рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (СПЭЭВР), метода зонда Кельвина для изучения закономерностей трансформации электронной структуры полупроводниковых нанокристаллов с уменьшением их размера: измерения работы выхода электронов, изучения фотоэффекта, межзонных и внутризонных переходов, изучения изменений электронных состояний в атомах различных полупроводниковых материалов и установления порогов зарождения в них наноразмерных эффектов. Также рассмотрено влияние окружения наночастиц и совершенства границ раздела нанокристалл/матрица на элекронную структуру их объёма.

На примере нанокристаллов PbS, ZnO, SiC и Si установлено, что для каждого из исследованных веществ зарождение нанорамерных эффектов наблюдается в диапазоне 300, 100, 20 и 10 нм соответсвенно. Это проявляется в радикальном снижении кинетических энергий фотоэлектронов на величины порядка 1 эВ при их эмиссии из вещества.

Основную роль в изменении свойств играет особая атомная структура поверхности и перестройка электронной структуры объёма. При деспергировании нанокристаллов химических соединений наблюдается обогащение поверхности одним из химических компонентов, что связано с компенсащией избыточной поверхностной энергии. Другой механизм уменьшения избыточной энергии внутренних границ раздела это увеличение числа оборванных связей. Изменение пространственной конфигурации и увеличение ширины запрещённой зоны, локализация электронных состояний возникают при пороговых размерах нанокристаллов и достигают значительных величин при их дальнейшем измельчении.

Высокая чувствительность применённых методов позволяет аттестовать функциональные свойства и открывает возможность предсказывать поведение различных полупроводниковых материалов и получать наперёд заданные электронные свойства.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.Б. Мордынский, Е.В. Сидорова, А.В. Григоренко, Е.И. Школьников

Объединенный Институт Высоких Температур РАН, г.Москва
ewsidorova@yandex.ru

В современном мире, ни для кого не секрет, что в настоящее время интерес к нанотехнологиям очень высок. Важной частью этого интереса является применение нанотехнологий к улучшению технологического процесса.

Объектами исследования данной работы являются газотермические покрытия [1] , которые существенно увеличивают срок эксплуатации изделий. В связи с этим, важен способ контроля структуры получаемого покрытия. В работе предлагается способ исследования покрытий посредством метода лимитированного испарения. Благодаря проведению непрерывного процесса сушки (десорбции) [2], пропитанных рабочей жидкостью покрытий, возможно уловить «тонкие» изменения структуры пор. Сложность изучения покрытий связана с тем, что объем пор покрытия мал по сравнению с объемом образца и поэтому недостижим для обычных сорбционных методов. Поэтому решив поставленную задачу, можно выработать рекомендации для технологии нанесения покрытий.

Выбранная форма подложки для газотермического покрытия: круг или квадрат. Проведено три измерения. Два тестовых: первое- покрытие отколотое от квадрата, и объемная навеска из отколотых от квадрата покрытий и третье измерение покрытия на подложке в форме круга.

Сравнение кумулятивных распределений пор по размерам (РПР) показало, что объем пор для круглого образца (~18%) выше, чем для отколотого покрытия (~14%), но для квадратного образца РПР более однородно. Структура пор для обоих образцов похожа, пик достаточно размыт от lg2 - lg2.9A (круглый), lg1.9 – lg2.04A(прямоугольный). Если рассуждать о более оптимальной структуре, с учетом того, что прямоугольный образец заведомо не подходит: видно, что более размытая и неоднородная структура пор с пиками в области 32нм и 0,46нм, в тоже время отвечает лучшему качеству покрытия, что будет учтено в ходе дальнейших исследований. Этот же результат подтверждается для объемной навески: с точки зрения распределений. Мы видим бидисперсную структуру пор, где один пик расщепился на два, причём один максимум лежит в нижней границе мезопор. Но зная, что это покрытие отколотое, можно заключить, что для газотермических покрытий, действует принцип, чем однороднее пористая структура, тем легче покрытие откалывается от подложки. Все покрытия объединяет маленький объем микропор, возможно относящийся к микротрещинам в покрытии из-за перепада температур.

Таким образом, уникальные исследования пористой структуры позволяют в рамках одного непрерывного измерения получать информацию о микро-макропористой структуре. Данная работа является первым этапом по выработке рекомендаций для улучшения технологии напыления.

1.Исакаев Э.Х.,Григорьянц Р.Р., Спектор Н.О., Тюфтяев А.С.ТВТ, 1994, т.32, №4,с.627

2.Школьников Е.И., Сидорова Е.В.,2007, Т.412, №3, с.1-4.

ПРИМЕНЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ИЗ МОНОФРАКЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА ДЛЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ CVD- АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е.В. Степаненко[1], Е.А.Левашов[1], В.Г. Ральченко[2], А.П. Большаков[2], Д.Н.Совык[2]

[1]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",г.Москва, e-mail: ev_azarova@mail.ru, levashov@shs.misis.ru
[2]Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова, ralchenko@nsc.gpi.ru, bolshak@ran.gpi.ru, sovyk@inbox.ru

Свойства алмазных пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), близки к уникальным свойствам монокристаллического алмаза, что дает возможность их широкого применения в таких областях как электроника, оптика, машиностроение, медицина и др.

Существенное влияние на адгезионную прочность алмазной пленки к подложке оказывает предварительная подготовка поверхности (засев) с целью создания на ней центров кристаллизации для увеличения скорости зародышеобразования алмаза. Одним из наиболее распространенных способов засева является ультразвуковая обработка в алмазной суспензии с последующей промывкой для удаления незакрепленных алмазных частиц. Наибольшая плотность центров кристаллизации достигается при использовании нанодисперсного алмаза. Детонационный ультрадисперсный алмаз (УДА) состоит из трудно дезагрегируемых конгломератов размером от сотен нанометров до нескольких микрон. Причем свойства УДА нестабильны и сильно зависят от условий синтеза, различаясь от партии к партии.

В данной работе в качестве центров кристаллизации CVD- алмаза предложено использовать монофракционнный наноалмаз марки MD20 с узким распределением частиц по размеру (20 нм) производства японской компании Tomei Diamond Co. Ltd, полученный дроблением синтетического алмаза. При хранении данный порошок также образует агломераты, которые, как показано в работе, в отличие от детонационного алмаза достаточно легко разбиваются ультразвуком. Проведены исследования по выбору жидкости, времени и интенсивности ультразвуковой обработки и концентрации алмаза MD20 в суспензии для засева поверхности перед ростом. В качестве основы для суспензии опробованы дистиллированная вода, ацетон и изопропиловый спирт. Наилучшие результаты показал изопропиловый спирт, который образует достаточно устойчивую суспензию по сравнению с ацетоном и имеет более низкую температуру кипения, чем вода, что критично при засеве. Концентрация наноалмаза в спирте варьировалась в пределах 0.1, 0.25 и 1.25%. Время ультразвуковой обработки изменялась от 5 до 30 мин с шагом 5 мин. Устойчивую суспензию удалось получить при обработке алмаза MD20 в изопропиловом спирте в течение 30 мин. В полученной суспензии осуществили засев кремниевых подложек в ультразвуковой ванне в течение 30 мин.

Эксперименты по осаждению алмазных пленок на кремниевые подложки проводили на установке УПСА-100 в метано-водородной смеси при соотношении парциальных давлений H_2/CH_4= 96/4, мощности СВЧ-излучения 2,45-3 кВт, давлении в камере 70-80 Торр. Алмазные пленки изучали методами РФА, Раман-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Шероховатость поверхности измеряли с помощью оптического нанопрофилометра.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ ЯЧЕИСТЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ДЛЯ КЛАСТЕРНОЙ ЭНЕРГОСБЕРИГАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТЕПЛОВОДОСНАБЖЕНИЯ

Г. В. Башкирцев

Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь.
griga_83@mail.ru

В настоящее время, одним из основных направлений развития науки и производства является разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий, наличие широкого спектра пористых материалов – залог успешной реализации новейших идей конструкторов и разработчиков.

Пористые проницаемые материалы на основе жаростойких сплавов находят применение в областях промышленности, теплоэнергетики, на транспорте где они могут играть важную роль в процессах термокаталитической нейтрализации отходящих газов. Беспламенное каталитическое горение природного газа в устройствах, непосредственно вырабатывающих тепло, одно из направлений эффективного использования энергетических ресурсов. Этот метод позволяет избежать потерь на преобразование и передачу энергии, кроме того, является достаточно чистым процессом с точки зрения экологии.

Целью данной работы являлось установление закономерностей получения фазового состава, структуры и свойств высокопористых проницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ) на основе жаростойкого сплава и каталитических нанодисперсных покрытий на основе редкоземельных металлов.

В процессе производства на поверхность ВПЯМ наносится нанопористый каталитический слой. При введении катализатора химическим методом на поверхности высокопористого проницаемого ячеистого материала образуются частицы, размер которых колеблется от 40 до 90 нм, что обеспечивает каталитическую активность блоков.

Полученная структура способствует наиболее полному окислению газообразного топлива, при использовании ВПЯМ в качестве основы для блочных каталитических тепловыделяющих элементов.

Реализация каталитического горения в толще ВПЯМ с развитым наноструктурным слоем обеспечивает эффективное сжигание газообразного топлива при температуре, не превышающей 950°С, против 1600-1800°С при факельном горении. Организация горения в данной температурной зоне обеспечивает низкую эмиссию NO_x, ограниченную значением в 10 ppm. Содержание CO в выбросах не более 30 ppm, что удовлетворяет самым жёстким требованиям экологического стандарта “Blaue Engel”.

Из выше сказанного можно сделать вывод, что данная технология позволяет получить не только экологически чистую, но и достаточно дешевую энергетическую установку, которая может использоваться как автономный источник тепла сравнительно небольшой мощности (от 100 кВт до 5 МВт в одной установке) для энергоснабжения отдельных домов, небольших поселков и городских микрорайонов с населением до нескольких тысяч человек. При этом протяженность тепловых сетей значительно сокращается, надежность их работы повышается, а потери тепла и воздействие на окружающую среду практически полностью ликвидируются.

УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ Ti-Al-N СО СТАБИЛЬНЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.Л. Каменева

Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь.
kameneva@pstu.ru

Установление технологических и температурных условий формирования поликристаллических пленок на основе Ti-Al-N методом электродугового испарения (ЭДИ) является целью настоящей работы. Пленки на основе Ti-Al-N формировали на установке ННВ-6,6-И1. Морфологию поверхности пленок на различных стадиях в зависимости от температурных и технологических условий формирования исследовали на сканирующем микроскопе «НаноСкан». Измерение температуры поверхности подложки и пленки осуществляли пирометром «Термикс» с точностью 8%.

Результаты проведенных исследований позволили установить оптимальные технологические и температурные условия, а также стадии формирования поликристаллической пленки на основе Ti-Al-N методом ЭДИ (рис. 1).

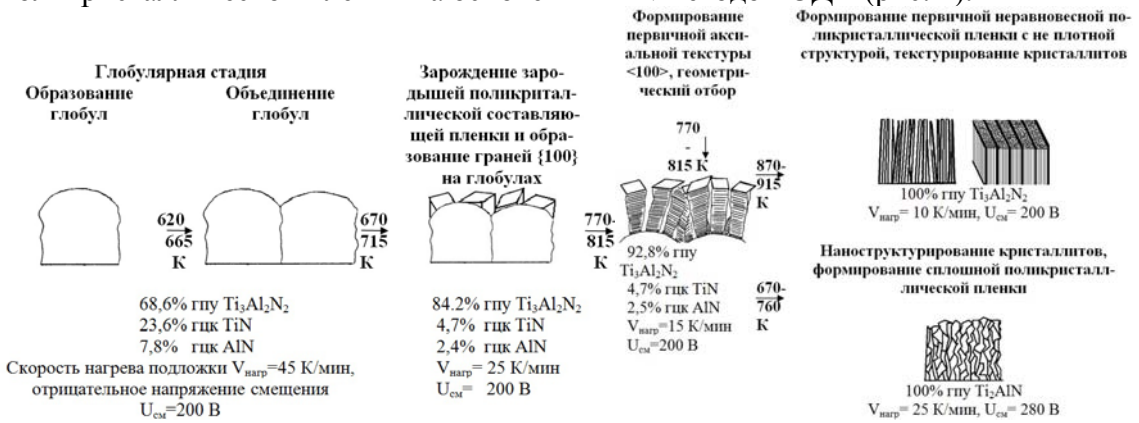


Рис. 1 Стадии формирования поликристаллической пленки на основе Ti-Al-N

Формирование поликристаллической пленки связано с обязательной последовательностью следующих стадий: глобулярная; зарождение поликристаллической составляющей пленки и образование граней {100} на глобулах; формирования первичной аксиальной текстуры <100>, геометрический отбор; образование вторичной конической текстуры <110> на аксиальной текстуре <100>; формирование первичной неравновесной поликристаллической пленки с не плотной структурой, текстурирование кристаллитов; наноструктурирование кристаллитов и формирование сплошной поликристаллической пленки с гомогенной (однородной) структурой. Скорость протекания стадий зависит от температурного состояния подложки и осаждаемой пленки.

Пробные промышленные испытания сверл с твердосплавными пластинками из ВК8 и ВК60М с износо- и коррозионностойкой пленкой на основе Ti-Al-N, сформированной в оптимальных технологических и температурных условиях, показали увеличение скорости проходки породы в 5 раз.

СЕКЦИЯ 4 - ОБЪЕМНЫЕ (3D) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

В.В. Устинов, В.Г. Пушин, В.В. Сагарадзе

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

В настоящем докладе представлен обзор работ, выполняемых в Институте физики металлов УрО РАН, по развитию нанотехнологий объемных сплавов различного конструкционного и функционального назначения. Как известно, методы быстрой закалки из расплава (БЗР) и интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяют получать металлические материалы с необычными свойствами в наноструктурном (НС) состоянии. Развитые подходы нами впервые были использованы для создания высокопрочных НС-состояний в сплавах и сталях с термоупругими мартенситными превращениями (ТМП) и эффектами памяти формы (ЭПФ), дисперсионнотвердеющих сплавах на основе алюминия, титана, меди, железа или никеля, атомноупорядочивающихся сплавов на основе меди, золота, палладия. Их применение открыло новые уникальные возможности изменения структуры, влияния на фазовые превращения и связанные с ними физико-механические свойства сплавов. Чрезвычайно полезным в фундаментальном аспекте оказалось использование ИПД кручением под высоким давлением (КВД). Было впервые установлено, что КВД, как и БЗР, обеспечивает предельное измельчение нанозерен, вплоть до аморфизации (например, в сплавах на основе никелида титана) метастабильных материалов. Впервые было показано, что в деформационно индуцированной аморфной матрице содержатся в большом количестве нанообласти размером в несколько нанометров с сильно искаженной атомно-кристаллической структурой, которые уже при низкотемпературном отпуске становятся центрами последующей нанокристаллизации, обеспечивая рекордные значения пределов прочности (до 3 ГПа). ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП) по разным режимам позволила создать объемные НС-стали и сплавы. Выяснено, что основным механизмом формирования зеренной структуры ($d_з$~200 нм) в данном случае является сочетание динамических процессов фрагментации, полигонизации и рекристаллизации наряду с нанофазным упрочнением. При этом стали и сплавы, например на основе TiNi с ЭПФ, характеризуются высокими надежностью при эксплуатации, изностойкостью, коррозионной стойкостью, биосовместимостью, благоприятными пластичностью, ударной вязкостью. Важный новый шаг был сделан при создании высокопрочных нанофазных стареющих аустенитных сталей с ЭПФ, в которых стабилизация или дестабилизация карбидами аустенита по отношению к образованию ε-мартенсита деформации позволяет регулировать величину ЭПФ и степень упрочнения. Предложенные стали имеют значительные преимущества перед известными ЭПФ-сплавами на основе Fe-28Mn-6Si. Из листового проката шириной 1000 мм изготовлены оболочки нагреваемых цилиндрических снарядов для герметизации дефектных обсадных труб в нефтяных скважинах. В заключение отметим, что создание высокопрочных конструкционных и функциональных наноструктурных материалов существенно расширяет возможности их разнообразного практического использования, примеры которого, как и развитые методы исследований, нанодиагностики и нанометрологии, будут представлены в докладе.

ОБЪЕМНЫЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

М.И. Алымов

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

Методы порошковой металлургии позволяют получать различные виды металлических, керамических, композиционных и полимерных наноматериалов: нанопорошки, многослойные и волокнистые материалы, наноструктурные покрытия и пленки, а также объемные наноструктурные материалы. Основной задачей при консолидации нанопорошков является подавления роста зёрен после спекания отдельных наночастиц в зерна. На начальной стадии спекания нанопорошков происходит быстрое уплотнение. На этой стадии размер зерна не полностью спечённого материала остаётся малым вследствие наличия однородно распределённых нанопор, которые являются барьерами для миграции границ зерён. Однако, на последней стадии спекания (при относительной плотности более 90 %), когда нанопоры начинают исчезать, происходит аномальный рост зёрен, часто приводящий к росту зёрен до микронный размеров.

При спекании порошков образуются перешейки между частицами, при этом плотность порошковых компактов может возрастать. Даже для чистого однокомпонентного материала действуют, по крайней мере, шесть различных механизмов диффузионного перенос вещества к растущему перешейку между частицами: поверхностная диффузия по поверхности частицы, объемная диффузия от поверхности частицы, перенос через паровую фазу, зернограничная диффузия от границы раздела между частицами, объемная диффузия от границы раздела между частицами и объемная диффузия от дислокаций. Только механизмы зернограничной и объемной диффузия от границы раздела между частицами приводят к уплотнению компакта. Приложение давления еще более усложняет спекание из-за появления новых механизмов и усиления действия некоторых механизмов спекания.

К настоящему времени разработаны методы консолидации НП до полной плотности: спекание под давлением, горячее (теплое) изостатическое прессование, экструзия, плазменно-искровое спекание, контролируемое спекание. Добавка может формировать лёгкоплавкую эвтектику по границам зёрен, которая, вследствие понижения температуры спекания, также приводит к снижению роста зёрен.

Порошковые нанотехнологии имеют отношение ко всем видам наноматериалов: непосредственно к нанопорошкам – получение нанопорошков; для нанесения износостойких покрытий применяю наноструктурированные порошки, например, порошки твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Композиционные наноматериалы изготавливают с добавлением нанопорошков, например, в резину добавляют упрочнитель – нанопорошок диоксида кремния. И, наконец, одним их основных методом получения объемных наноматериалов является метод консолидации нанопорошков.

Преимуществом порошковой технологии является возможность получать заготовки и изделия разнообразной формы и размеров практически из всех видов материалов: металлических, керамических, полимерных и композиционных. Недостатком этой технологии является необходимость применения специального оборудования для сохранения наноструктуры при достижении достаточно высокой плотности.

Повышение износостойкости наноструктурированных твердых сплавов позволяет изготавливать из них металлообрабатывающий и металлорежущий инструмент (свёрла, режущие пластины, прокатные валки), износостойкие детали (ножницы по металлу, отрезные вставки, вставки вырубных штампов, формообразующий инструмент, фрезы для стоматологии, сопла насадки для гидроабразивной резки), микро-сверла и другой инструмент для электронной промышленности и др.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ (МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ) ДЕФОРМАЦИИ

А.М. Глезер

Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва, a.glezer@mail.ru

В рамках концепции проявления дополнительных каналов диссипации (ДКД) упругой энергии, подводимой к твердому телу при мегапластической деформации (МПД), теоретически и экспериментально проанализированы основные закономерности структурных и фазовых превращений, протекающих в твердом теле. Показано, что активное участие в качестве ДКД процессов низкотемпературной динамической рекристаллизации, фазовых переходов типа «кристалл ⇔ аморфное состояние» и тепловых эффектов в условиях недостаточной эффективности дислокационных и дисклинационных мод релаксации способно непротиворечиво объяснить практически все экспериментальные результаты структурных исследований, полученные для очень больших пластических деформаций. Это в частности дает возможность предсказать формирование наноструктурированных состояний различного типа. При обычных (макропластических) деформациях происходит в основном накопление упругой энергии, и лишь на стадии МПД включаются мощные диссипативные процессы, ведущие к ее диссипации.

Показано, что можно физически корректно определить граничную деформационную область, где макропластическая деформация переходит в мегапластическую. При степенях деформации ниже граничного значения вкладом ДКД практически можно пренебречь, и мы находимся в области обычной макродеформации. При значениях выше критического происходит «включение» одного или нескольких дополнительных эффективных каналов диссипации упругой энергии. При высоком барьере Пайерлса кристалла или при низкой температуре в качестве дополнительного канала диссипации выступает деформационный фазовый переход «кристалл ⇔ аморфное состояние» (аморфизация), и признаком перехода в область МПД может служить появление в кристаллической структуре микрообластей аморфной фазы. .

Установлено, что в рамках рассматриваемой модели МПД нет необходимости привлекать гипотезу об «особых» сильно неравновесных границах зерен, как специфических дефектах, ответственных за протекание неравновесных процессов в твердом теле при интенсивном внешнем воздействии. Показано, что в структуре материала, где в качестве ДКД выступает динамическая рекристаллизация, существует два типа границ зерен деформационной и рекристаллизационной природы. При этом существование рекристаллизованных зерен, свободных от дислокаций, обеспечивает более высокую пластичность материалов после МПД.

Подчеркнуто, чтоо деформационное поведение материалов в условиях МПД по своей природе очень близко поведению материала при сверхпластичности. Подобная аналогия может оказаться продуктивной для выяснения природы сверхпластичности. Сделано заключение, что МПД – это явление, протекающее только на поздних стадиях деформации и для его реализации можно использовать любую схему напряженного состояния (например, обычную прокатку) при условии создания высоких гидростатических напряжений.

ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ/ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.Р. Колобов

Научно-образовательный инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского госуниверситета, г. Белгород, kolobov@bsu.edu.ru

Рассмотрены закономерности формирования зеренно-субзеренной структуры при воздействии интенсивной/большой пластической деформацией с целью уменьшения размера элементов структуры до наномасштабного уровня и увеличения доли большеугловых границ зерен (ГЗ) в зеренно-субзеренном ансамбле, состоящем из дислокационных малоугловых границ субзерен и большеугловых границ зерен.

Эффективными способами формирования зеренно-субзеренных структур с большой долей большеугловых границ и уменьшением размера элементов структуры являются: интенсивная пластическая деформация методами кручения под высоким давлением, равноканального углового прессования (РКУП) (в том числе в сочетании с последующей прокаткой), винтовой экструзии, всестороннего прессования в штамповой оснастке, винтовой в сочетании с обычной сортовой прокаткой. При этом наноструктурированное состояние (НС), отвечающее значительной (до 80% от общего числа) доле наноразмерных (менее 100 нм) зерен, как правило, удается сформировать в чистых металлах, лишь при использовании РКУП с противодавлением, а также перечисленными выше методами.

В последние годы обнаружено, что в процессе интенсивной пластической деформации некоторыми из известных перечисленных выше методов возможно образование в металлах и сплавах микро- и нанопористости на границах зерен. Рассматриваются способы контроля и устранения такой пористости.

Проводится анализ результатов компьютерного моделирования и расчета термодинамических характеристик границ зерен (энергии границ и зернограничных напряжений), позволяющих провести сравнение коэффициентов диффузии по границам зерен в СМК и НС металлах с соответствующими в крупнозернистом состоянии.

Предполагается, что неравновесное состояние ГЗ после воздействия пластической деформацией в совокупности с малым размером зерен являются причинами активации зернограничного проскальзывания (ЗГП) в наноструктурных металлах и сплавах при низких гомологических температурах (вплоть до комнатной для таких металлов как медь, титан и другие). Интенсивное развитие процесса ЗГП, в свою очередь, позволяет реализовать в исследуемых материалах низкотемпературную/высокотемпературную сверхпластичность. Высокая диффузионная проницаемость металлов и сплавов в процессе воздействия деформацией и после этого при проведении механо-термической обработки позволяет получать объемные высокопрочные дисперсно-упрочненные сплавы и композиты с термически стабильной структурой для технического (сплавы на основе титана, никеля, молибдена, меди, железа) и медицинского (например, НС технически чистый титан, не содержащий вредных для живого организма легирующих элементов) применений. Серийное производство прутков и пластин такого титана налажено на предприятии «Металл-деформ» при Белгородском университете. Изготовленные из этого материала имплантаты поставляются в клиники РФ.

РОЛЬ НАНОСТРУКТУР В ФОРМИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ Ti-Nb-(Zr,Ta)

С.Д. Прокошкин[1], В. Браиловский[2], К.Э. Инаекян[2], С.М. Дубинский[1,2], А.В. Коротицкий[1], М.И. Петржик[1], М.Р. Филонов[1], В.А. Шереметьев[1]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, prokoshkin@tmo.misis.ru*

[2]*Ecole de Technologie Superieure, Montreal, Canada, vbrailovski@etsmtl.ca*

В последние годы сплавы с памятью формы (СПФ) на основе систем Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Ta рассматриваются как перспективные материалы для медицинских имплантов, биомеханически и биохимически совместимых с костными тканями. Они обладают не столь высокими функциональными свойствами, как традиционные СПФ на основе Ti-Ni, но при этом не содержат токсичных компонентов. В настоящей работе рассмотрено влияние термомеханической обработки (ТМО) на структурообразование и механическое, в т.ч. усталостное, поведение СПФ Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta. ТМО проводили по схеме: холодная прокатка (с истинной деформацией e=0.28-2.0) + последеформационный отжиг (ПДО) (в интервале 450-900оС).

Холодная деформация сплавов приводит к формированию в β-фазе развитой дислокационной субструктуры, а в случае интенсивной пластической деформации (ИПД, e=2) – и нанокристаллической структуры. Аморфизация структуры при этом, в отличие от традиционных СПФ Ti-Ni, не происходит. В ходе ПДО до 450оС субструктура изменяется мало, а при 500оС, 1 ч после умеренной деформации (e=0.28) формируется полигонизованная субструктура (ПСС) («наносубзеренная»: размер субзерен 20-100 нм). При повышении температуры ПДО до 550оС, 1 ч и 600 оС, 30 мин. субзерна растут, оставаясь в наноразмерном диапазоне (30-150 нм), а после ПДО при 600оС, 1 ч их размер увеличивается до 200-500 нм и начинатеся рекристаллизация. После ПДО при 750оС структура β-фазы рекристаллизованная. ПДО при 500оС, 1 ч после ИПД формирует смешанную наносубзеренную + нанокристаллическую (НКС) структуру. После ПДО при 550оС и затем 600оС, 1 ч характер структуры не изменяется, но размер зерен НКС и субзерен ПСС увеличивается и при 600оС выходит из нано-диапазона. ω-фаза присутствует в исходном состоянии, после холодной деформации и после ПДО ниже 600оС в виде «россыпи» частиц размером не более 10-20 нм.

После ПДО при 500-750оС механическое поведение сплавов характерно для проявления эффектов памяти формы и сверхупругости: на диаграмме деформации-разгружения наблюдаются площадка текучести и загиб кривой разгружения. В ходе ПДО на полированной поверхности образуется пленка окисла TiO2. Ее когезионная прочность составляет 500, 450 и 300 МПа после ПДО при 500, 550 и 600оС соответственно. Упрочнение СПФ в ходе многократного циклирования по схеме «деформация на 2% -разгружение» приводит к быстрому совершенствованию сверхупругого поведения. Наибольшее число циклов до разрушения, наименьшие накопленная остаточная деформация и диссипированная энергия при сверхупругом механоциклировании СПФ Ti-Nb-Zr достигнуты в случае формирования при ТМО наносубзеренной структуры β-фазы со средним размером субзерен 80-90 нм, не содержащей включений ω-фазы. Повышение степени исходной деформации, выделение ω-фазы при дополнительном низкотемпературном отжиге, чрезмерно малый размер субзерен или их рост выше 100 нм быстро ухудшают эти характеристики.

ФОРМИРОВАНИЕ МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА ЗЕРНА ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ TiNi

А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

На основе результатов собственных исследований и литературных данных проводится анализ возможных механизмов измельчения микроструктуры разными методами интенсивной пластической деформации в интерметаллических сплавах на основе никелида титана. Собственные результаты получены на двойных сплавах $Ti_{49.8}Ni_{50.2}$ и $Ti_{49.4}Ni_{50.6}$ (ат.%) и на тройном сплаве $Ti_{50}Ni_{47.3}Fe_{2.7}$ (ат.%). В качестве методов ИПД использованы равноканально-угловое прессование (РКУП) с углом между каналами 90^0 (Тдеф.=723К и 748К), авс-прессование (Тдеф.=723-523К), а также многопроходная теплая прокатка в ручьевых вальцах.

В зависимости от состава, температурно-скоростных условий деформации и величины гидростатической компоненты давления в сплавах на основе TiNi могут реализоваться как механизмы дислокационного скольжения, так и механизмы деформационного двойникования и мартенситных превращений. Все они могут приводить к измельчению исходной зёренной структуры, наряду с процессами динамической рекристаллизации. Однако предельный размер зерен при реализации только дислокационных механизмов ограничен субмикронным масштабом. Включение дополнительных механизмов деформации (двойниковние) приводит к измельчению микроструктуры до наноструктурного масштаба.

На основании полученных результатов предложена модель формирования УМЗ структуры при ИПД сплавов на основе никелида титана на ранних стадиях ИПД ($e<2$), сущность которой составляют последовательная реализация фрагментации зёренной структуры сплава на разных масштабных уровнях мезо- и микрополосами локализации деформации (МПЛД), двойникованием и динамической рекристаллизацией. В результате действия этих механизмов деформации формирование мелкоразмерной составляющей микроструктуры (СМК или наноструктурная, в зависимости от этапа ИПД) происходит внутри МПЛД или на их пересечениях. Объемная доля подобных микрообъемов растёт при увеличении суммарной накапливаемой пластической деформации.

Анализируются возможные модели достижения минимального размера зерна при ИПД в сплавах на основе TiNi. Так предельный размер СМК структуры наиболее вероятно ограничен диффузионной аккомодацией по неравновесным границам зёрен с избыточным свободным объёмом. Предельный размер зерен, достигаемый при действии механизма двойникования, ограничен, скорее всего, шириной двойников, достигающей нанометрового масштабного уровня.

Работа поддержана программой СО РАН (проект № III.20.2.2), Программой Президиума РАН (проект № 7.2).

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ TiNi С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ПО СХЕМЕ CONFORM

Д.В. Гундеров[1], Е.А. Прокофьев[1], А.В. Лукьянов[1], Г.И. Рааб [1], И.Ю. Хмелевская[2], А.В. Коротицкий[2], В. Браиловский[3], С.Д. Прокошкин[2], Р.З. Валиев[1]

[1]Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, dimagun@mail.ru
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва,
[3]Ecole de Technologie Superieure, Montreal, Canada

Полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД) наноструктурные (НС) сплавы с памятью формы TiNi вызывают большой научный и практический интерес благодаря своим повышенным механическим и функциональным свойствам [1,2]. Для практических применений наиболее эффективным yavlyaetsy novyi metod ИПД- непрерывное равноканальное угловое прессование по схеме Conform (РКУП-С), который позволяет получать длинномерные прутки. Метод РКУП- Conform был nedavno развит в УГАТУ и применен к пруткам титана и сталей [3]. Впервые РКУП-С был использован для сплавов системы Ti-Ni в работе [4]. Число циклов при первых опытах составило 2 и 4 при температуре 300^0С и 500 ^{0}С соответственно. Деформация по указанным режимам привела к формированию субструктуры с высокой плотностью дислокаций. Представленные в докладе результаты исследований методами РСА и ДСК показывают, что имеет место резкое понижение точки $M_н$ мартенситного превращения B2-R-B19' по сравнению с контрольной закалкой и обособление B2-R превращения. В результате ИПД предел дислокационной текучести увеличился почти на 50% (по сравнению с закаленным состоянием), при этом пластичность материала сохранилась на высоком уровне (более 20 %). Были проведены исследования эффектов памяти формы полученных образцов. Установлено, что полученная структура и уровень механических свойств обеспечивают повышение величины полностью обратимой деформации $\varepsilon_{г,1}^{max}$ до 4,5÷5% по сравнению с рекристаллизованным состоянием после закалки ($\varepsilon_{г,1}^{max}$ = 1,5÷2%). Дальнейшее развитие работ по данной тематики возможно с использованием созданной в УГАТУ установки РКУП-С нового поколения. Обсуждается высокая практическая перспективность данных работ. что определяет необходимость их продолжения.

Работа выполнена при поддержки проекта РФФИ 09-08-00747-а

1. Pushin V.G., Stolyarov V.V., Gunderov D.V., Valiev R.Z., Lowe T.C., Zhu Y.T. // Mat. Sci. and Eng. A. 2005. V. 410-411. P. 386-389.

2. E. Prokofyev, D. Gunderov, S. Prokoshkin and R. Valiev ESOMAT 2009, (www.esomat.org) DOI:10.1051/esomat/200906028 P.1-5.

3. G.I. Raab, R.Z. Valiev, D. V. Gunderov, T. Lowe, A. Misra, Yu Zhu *Materials Science Forum Vols. 584-586 (2008) pp 80-8*

4 Гундеров Д. В., Прокофьев Е. А., Лукьянов А. В., Рааб Г. И., Коротицкий А. В., Браиловский В., Прокошкин С. Д. // Материаловедение №8, 2009 с 45-48.

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ С ТОКОМ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В.В. Столяров

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, vlstol@mail.ru

Одним из подходов к увеличению технологической пластичности материалов является метод, основанный на электропластическом эффекте (ЭПЭ). Недавно было показано, что ЭПЭ не только повышает деформируемость, но и обеспечивает формирование наноструктуры, например, в сплавах TiNi с фазовым превращением [1]. Важным аспектом является выяснение природы ЭПЭ, который первоначально был обнаружен в монокристаллах и крупнозернистых (КЗ) однофазных сплавах без фазовых превращений. В данной работе исследуется феноменология ЭПЭ при прокатке и растяжении с импульсным током в Ti-сплавах с КЗ и ультрамелкозернистой структурой: чистом титане ВТ1-0, сплаве с памятью формы TiNi и двухфазном сплаве ВТ6.

Показано стимулирующее влияние критической плотности тока на технологическую пластичность, возможность формирования наноструктуры и повышения прочностных характеристик. Методом DSC обнаружено восстановление прямого мартенситного превращения в TiNi при охлаждении, которое в отсутствие тока в деформированном без тока сплаве обычно подавляется.

Анализируется природа разнонаправленных скачков напряжения, наблюдаемых на диаграммах «напряжение-деформация» при растяжении с импульсным током (рис.1). Введение импульсного тока при растяжении вызывает скачки напряжений «вверх-вниз», связанные либо с фазовым превращением, либо с эффектом электропластичности. ЭПЭ является структурно-чувствительным свойством, величина которого уменьшается при измельчении структуры и даже исчезает в нанокристаллическом состоянии.

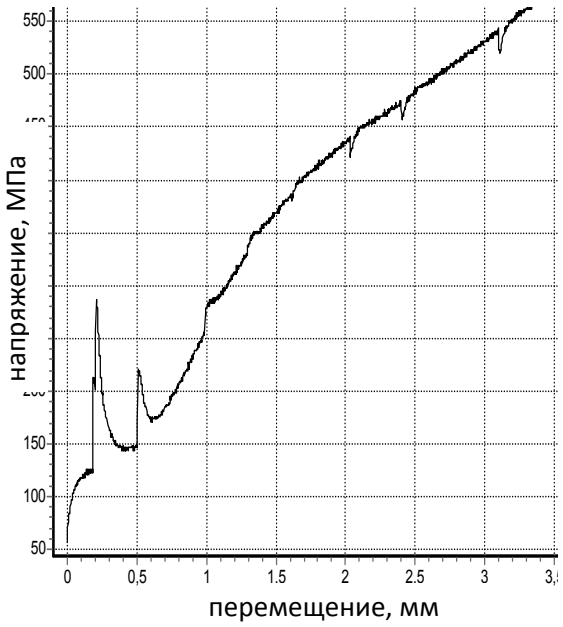


Рис.1 Кривая растяжения с одиночными импульсами тока для КЗ сплава TiNi

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-08-92202-ГФЕН_а и Минобрнауки, контракт 14.740.11.0825.

Литература

1. В.В.Столяров, У. Х. Угурчиев, И. Трубицына, и др // ФТВД, **4,** 16, (2006) 64.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБЪЕМНОЙ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ ДИНАМИЧЕСКИМ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

И.В. Хомская[1], В.И. Зельдович[1], Е.В. Шорохов[2], Н.Ю. Фролова[1], А.Э. Хейфец [1], П.А. Насонов[2]

[1]Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, khomskaya@imp.uran.ru
[2] Ядерный центр–ВНИИТФ, г. Снежинск, Челябинск. обл.

Изучена эволюция структуры в объемных образцах меди чистотой 99,8 % при интенсивной пластической деформации новым методом динамического канально-углового прессования (ДКУП) [1], и исследованы физико-механические и свойства и термическая стабильность полученной (СМК+НК)-структуры. ДКУП реализуется по схеме, близкой к РКУП [2], но для продавливания образцов через матрицы вместо прессового оборудования используется энергия пороховых газов. Скорость деформации материала при ДКУП составляет ~10^5 c^{-1}, длительность одного цикла деформации – 500 мкс, давление не превышает 2 ГПа.

Показано, что при двух-четырех кратном прессовании зерна-субзерна меди измельчаются на три порядка. Установлено, что (СМК+НК)-структура при ДКУП формируется за счет циклических процессов фрагментации, динамической полигонизации и динамической рекристаллизации. Определено, что высокоскоростная деформация с использованием метода ДКУП повышает твердость меди в 2-2,2 раза, прочность возрастает в 1,5 раза при сохранении высокой пластичности.

Установлено, что уменьшение внутреннего радиуса зоны скругления каналов матрицы (R) от 7 мм до 0 приводит к формированию в объемных образцах (СМК+НК)-структуры, состоящей из зерен-субзерен размером от 50 до 300 нм. Проведена оценка изменения величины сдвига вдоль поперечного сечения образцов после ДКУП, объясняющая преимущество прессования по схеме с R=0. Определено, что при схеме с R=7мм величина относительного сдвига $\gamma \leq 1{,}65$; при схеме с R =0 относительный сдвиг γ составляет 1,8 – 2,0. ДКУП при схеме с R=0 приводит к существенному по сравнению с исходным состоянием увеличению прочности без потери пластичности даже при однократном прессовании.

Обнаружено, что полученная (СМК+НК) структура меди термически устойчива при нагреве до температур 150°С. Установлено, что удельное электросопротивление (ρ/ρ_0) меди, с (СМК+НК)-структурой при температуре 4,2 К существенно (в 5 раз) превышает ρ/ρ_0 меди в отожженном крупнозернистом состоянии. Этот эффект обусловлен повышенной концентрацией дефектов и высокой степенью дисперсности структуры меди после ДКУП, однако определяющий вклад вносит рассеяние электронов на границах зерен-субзерен.

Работа выполнена по плану РАН тема ”Структура” и при поддержке проектов Президиума РАН (№ 09-П-2-1017) и УрО РАН (№ 09-М-12-2002).

1.Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Патент № 2283717 РФ. Способ динамической обработки материалов // Бюлл. изобр. 2006. №26. С. 64.

2.Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ СВЕРХУПРУГОСТЬ И ВЫСОКУЮ ТВЕРДОСТЬ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, И.Н. Овчинникова

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, tchern@ultra.imet.ac.ru

Превращение фуллеренов под давлением дает возможность получения объемных сверхупругих твердых углеродных материалов нового класса. Частицы сверхупругой твердой фазы (СТФ) могут быть использованы для армирования металломатричных композиционных материалов с целью повышения их износостойкости и улучшения трибологических характеристик. Образцы композиционных материалов (КМ) на основе железа и кобальта, содержащие 10 вес.% фуллеритов C_{60}, были изготовлены под давлением порядка 5-8 ГПа при температурах 800-1300°С (изотермическая выдержка 0,5 – 10 мин.). Исходные фуллериты C_{60} представляют собой ГЦК кристаллы размером от 10 - 200 мкм, в среднем – 100 мкм, или поликристаллические агрегаты мелких кристаллов размером 1-2 мкм. Кристаллы фуллерита C_{60} претерпевают пластическую деформацию при наложении давления при комнатной температуре. При прессовании в смеси с порошком металла углеродные частицы в КМ расплющиваются в плоскости, перпендикулярной направлению прессования. Характер деформации фуллеритов типичен для ГЦК кристаллов. В структуре появляются дефекты кристаллического строения - полосы скольжения, полосы сброса, двойники и т.д. Вследствие фрагментации кристаллитов в структуре появляются свободные плоскости (111). При нагреве под давлением образованию СТФ предшествует стадия полимеризации с образованием димеров, а также одно- и двумерно полимеризованных молекул C_{60}. Зарождение СТФ происходит в недрах полимеризованных фаз в наноразмерном масштабе. Твердые частицы, наблюдаемые на поверхности шлифа на фоне мягких полимеризованных фуллеренов, имеют размер около 40 нм. Такие частицы нередко бывают выстроены вдоль линий скольжения, образуя крупные скопления на их пересечениях. Сверхупругость наблюдается только при полном отсутствии следов полимеризованных фаз в структуре частицы. При коллапсе фуллереновых молекул и консолидации материала в объемную СТФ наименее прочно сращиваются гладкие поверхности раздела по плоскостям (111). Они наблюдаются в микроструктуре СТФ в виде тонких параллельных линий или цепочек точечных дефектов, указывающих на несплошность материала. Такие границы раздела являются наиболее слабыми местами в СТФ, и по ним проходит разрушение при ударном воздействии. При этом соседние кристаллы с нерегулярной границей раздела консолидируются прочнее, чем деформационные пластины двойникового типа с почти плоской границей. Таким образом, строение, свойства и характеристики разрушения сверхупругой твердой фазы, полученной из фуллеренов под давлением, в значительной мере определяются исходным состоянием фуллеритов, размером кристаллов и степенью холодной пластической деформации до нагрева под давлением.

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, aronin@issp.ac.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенографии исследовано влияние пластической деформации на структуру и фазовые превращения в аморфных сплавах $Al_{88}Ni_2Y_{10}$, $Al_{87}Ni_{10}Y_3$ и $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$. Аморфные сплавы были получены методом скоростной закалки расплава в виде ленты, деформация осуществлялось путем многократной прокатки при комнатной температуре. Суммарная величина пластической деформации составила 33%. Исходные и деформированные образцы подвергались изотермическим отжигам при разных температурах. Кристаллизация недеформированных сплавов на основе алюминия при нагреве начинается с образования нанокристаллов алюминия. Размер нанокристаллов на начальной стадии кристаллизации сплавов $Al_{88}Ni_2Y_{10}$, $Al_{87}Ni_{10}Y_3$ составляет около 10 нм. После завершения первой стадии кристаллизации размер нанокристаллов зависит от концентрации компонентов и меняется от 10 нм в сплаве с меньшим содержанием иттрия до 15 нм в сплаве с большим содержанием иттрия. Образование нанокристаллической фазы в обоих сплавах сопровождается заметным изменением аморфной фазы: в обоих сплавах происходит ее расслоение, обусловленное образованием областей, обогащенных и обедненных иттрием. При пластической деформации поведение сплавов оказывается существенно различным. В сплаве с меньшим содержанием иттрия при деформировании происходит ярко выраженное расслоение аморфной фазы на области с разным ближним порядком и химическим составом, при этом сплав остается аморфным и никаких признаков кристаллических фаз не наблюдается. В отличие от него, в сплаве с меньшим содержанием никеля и в сплаве $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ уже при комнатной температуре в процессе деформирования формируются нанокристаллы алюминия. Образование нанокристаллов происходит в местах локализации пластической деформации. В сплаве $Al_{85}Ni_{6.1}Co_2Gd_6Si_{0.9}$ в результате деформации образуются нанокристаллы алюминия, средний размер которых не превышает 10-15 нм. Деформация приводит к уменьшению теплового эффекта нанокристаллизации (~15%) по сравнению с тепловыделением на первой стадии кристаллизации недеформированного образца. Основной причиной деформационно-стимулированной нанокристаллизации аморфного сплава на основе алюминия является увеличение концентрации свободного объема в полосах сдвига и обусловленные этим явлением увеличение атомной подвижности.

Авторы благодарны РФФИ (проекты 09-02-00529 и 10-02-00195) за финансовую поддержку работы.

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

В.Н. Чувильдеев[1], В.И. Копылов[2]

[1]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*

[2]*Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск*

В работе предложены основные подходы к описанию особенностей эволюции структуры и физико-механических свойств нано- и микрокристаллических (НМК) материалов, полученных методом равноканального углового прессования (РКУП).

Показано, что специфика НМК-РКУП материалов, с точки зрения теории дефектов, состоит в том, что основные процессы контролирующие их поведение и свойства разворачиваются не в кристаллической решетке (зернах), как это происходит в обычных материалах, а на границах зерен. И основным типом дефектов в НМК материалах, определяющим характер протекания этих процессов являются не дислокации и вакансии (как в обычных материалах), а внутренние границы раздела. При этом ключевые особенности протекания зернограничных процессов обусловлены взаимодействием границ зерен с попадающими в них из решетки дислокациями и точечными дефектами.

Для описания особенностей структуры и свойств НМК-РКУП материалов предложена теория неравновесных границ зерен в металлах и сплавах.

Показано, что структура границ зерен может быть описана с помощью «островковой модели». При этом основным параметром, характеризующим структурное состояние границ зерен, является свободный объем. Показано, что аномалии в диффузионных параметрах и термодинамических характеристиках неравновесных границ зерен являются следствием увеличения их свободного объема за счет свободного объема, вносимого попавшими в границы решеточными дислокациями. Получены выражения, описывающие изменение энергии границ и их диффузионных параметров при их взаимодействии с отдельными дислокациями и с потоками решеточных дислокаций. Определена зависимость коэффициента зернограничной диффузии от скорости деформации и параметров структуры материала.

На основе теории неравновесных границ зерен рассмотрены процессы, контролируемые диффузией в неравновесных границах зерен. Описаны особенности зернограничной диффузии, зернограничного проскальзывания, процессов возврата и рекристаллизации, сверхпластичности, особенности эволюции механических свойств в материалах с неравновесными границами зерен – НМК-РКУП металлах и сплавах.

Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ДЕФОРМАЦИОННО-ВНЕСЕННЫЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ И СВЕРХПРОЧНОСТЬ УМЗ СПЛАВОВ

Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, А.В. Ганеев, Р.З. Валиев

Институт физики перспективных материалов,
Уфимский государственный авиационный технический университет,
г. Уфа, carabus@mail.rb.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) металлических материалов приводит к формированию в них не только ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, характеризующейся рядом особенностей, таких как неравновесные границы зёрен, нанодвойники, зернограничные сегрегации, наночастицы и т.д. В данной работе обсуждается роль этих особенностей с точки зрения проявления ИПД материалами высоких прочностных свойств. В частности, показано, что образование зернограничных сегрегаций в наноструктурных сплавах может обуславливать увеличение предела текучести до значений, превосходящих предсказываемые с помощью экстраполяции соотношения Холла-Петча для данных материалов в область ультрамелких зёрен.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СПЛАВЫ ПОСЛЕ КОМПАКТИРОВАНИЯ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В.К. Портной [1], А.В. Леонов[1], А.И. Логачева [2]., А.В. Логачев[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва,
[2] ОАО «Композит», г. Королев,
portnoy@general.chem.msu.ru

Возможность метода твердофазного механохимического синтеза (МС) различных интерметаллидов и соединений (карбидов, боридов и др.) в нанокристаллическом состоянии подтверждена неоднократно и не вызывает сомнения [1, 2].

В работе рассматривается метод МС для получения нанокристаллических интерметаллических соединений в двойных Ni-Al, Co-Al, Fe – Al, Nb – Al, тройных Ni-Al-C, Co-Al-C, Ni-Mg-C и многокомпонентных Ni – Al – C – Кэ (Кэ – Ti, Nb, Hf) системах.

Показано, что при МС можно широко варьировать исходные компоненты смесей - элементарные металлы, смесь интерметаллидов, а также смеси интерметаллидов и металлов. МС позволяет не только направленно вводить малые добавки иных элементов, но при добавлении одного из компонентов исходного интерметаллида можно кардинально изменять его состав.

Как правило, в результате МС металлических смесей получаются твердые растворы, за исключением случаев, когда энтальпии образования соединений имеют значительное отрицательное значение (NiAl, CoAl). Практически всегда продукты механосинтеза являются нанокристаллическими и имеют размеры блоков 5-10 нм.

Представлены результаты по изучению термической стабильности механосинтезированных сплавов методом ДСК и ДТА.

Эксперименты по горячему изостатическому прессованию (ГИП) механосинтезированных порошковых сплавов системы Ni-Al-C показывают, что образовалась микроструктура, состоящая из микрозерен (2-5 мкм) упорядоченной фазы Ni3AlCx, окруженных графитом наномасштабного размера (< 50нм). Предложен двухступенчатый метод ведения карбидообразующих элементов в МС порошковые твердые растворы Ni(Al, C). После компактирования методом ГИП твердые растворы испытывали частичный распад и упорядочение, а выделяющийся при распаде графит связывался в нанокарбиды на границах зерен. Таким образом, после компактирования при температуре 1200оС сплавы сохраняют нанокристаллическую субструктуру – матричная фаза Ni3AlCx (D = 25 – 40 нм), упрочненная граничными монокарбидами (TiC, NbC или HfC) D ~ 7 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ РФ- 09-03-00333

1. C. Suryanarayana // Progr. in Materials Science (2001) v. 46, p. 64-96
2. Т. Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З.Ляхов// Усп. хим. (2001) т. 7 № 1, с. 1-19

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И.А. Дитенберг [1, 2], А.Н. Тюменцев [1, 2], А.В. Корзников [3]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, ditenberg_i@mail.ru*

[2]*Томский государственный университет, г. Томск,*

[3]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*

Методами просвечивающей электронной микроскопии проведено исследование особенностей формирования и эволюции градиентных наноструктурных состояний в металлических материалах разного класса (V-4%Ti-4%Cr (вес. %), V-Mo-ZrO_2, Mo-47%Re (вес. %), Mo-47%Re-0,4%Zr (вес. %), Ta (99,99 %, Cu (99,98 %), Ni (99,999 %), Ti (99,99 %), сплав ниобия 5ВМЦ) после больших пластических деформаций кручением под давлением при комнатной температуре.

Путем сравнительной структурной аттестации сечений параллельных и перпендикулярных плоскости наковален выявлена специфика формирования анизотропного структурного состояния, как следствия анизотропии полей смещений и поворотов при кручении под давлением, в зависимости от типа кристаллической решетки, релаксационной способности и типа упрочнения изученных в работе материалов.

Проведена количественная аттестация параметров микроструктуры и упруго-напряженного состояния с определением соответствующих размеров зерен и субзерен, значений кривизны кристаллической решетки, полей локальных внутренних напряжений и их градиентов на различных масштабных уровнях.

В результате детального электронномикроскопического исследования с применением методик анализа дискретных и непрерывных разориентировок обнаружено формирование в высокопрочных ОЦК материалах высокоградиентных двухуровневых наноструктурных состояний. Которые характеризуются зернами размерами от 50 до 350 нм с большеугловыми границами, состоящими в свою очередь из высокодефектных субзерен (3–20 нм), разделенных малоугловыми границами дискретного и непрерывного типа. Кривизна кристаллической решетки в таких структурных состояниях достигает 100 и более град/мкм.

Несмотря на высокие значения кривизны кристаллической решетки оценки свидетельствуют об очень малых величинах локальных внутренних напряжений (E/200 - E/100), что является следствием так называемого масштабного эффекта, малых (3–20 нм) пространственных размеров областей содержащих высокодефектные структурные состояния. В тоже время эти состояния характеризуются высокими градиентами локальных внутренних напряжений на наноразмерном масштабном уровне.

Проведен анализ механизмов формирования и эволюции наноструктурных состояний в зависимости от типа кристаллической решетки и релаксационной способности изученных в работе металлических материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-00809-а. Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

ЭФФЕКТ УСКОРЕНИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Нохрин[1], В.Н. Чувильдеев[1], О.Э. Пирожникова[1,2], М.Ю. Грязнов[1,2], В.И. Копылов[3], Н.В. Сахаров[1], Н.В. Мелехин[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г.Нижний Новгород

[2] Нижегородский филиал Института машиноведения РАН, г. Нижний Новгород

[3]Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

В работе описаны результаты экспериментальных и теоретических исследований явления возврата диффузионных свойств при отжиге нано- и микрокристаллических (НМК) материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. Показано, что параметры зернограничной диффузии НМК материалов зависят от плотности накопленных в границах зерен дефектов – плотности вектора Бюргерса делокализованных дислокаций, попавших в границы зерен при деформации. Во время отжига происходит диффузионное перераспределение указанных дефектов в границах зерен, что приводит к изменению их диффузионных свойств. Показано, что интенсивность возврата диффузионных свойств границ зерен зависит от размера зерна и в мелкозернистых материалах гораздо выше, чем в более крупнозернистых. Результаты численных расчетов сопоставлены с литературными данными.

Показано, что коэффициент зернограничной диффузии при рекристаллизации НМК материалов зависит от скорости миграции границ зерен и плотности решеточных дислокаций – при аномальном росте зерен обеспечивается столь высокая скорость миграции границ зерен, что интенсивность потока решеточных дислокаций заметаемых мигрирующей границей зерна, превосходит интенсивность их диффузионной аккомодации Накопление дефектов на мигрирующих границах зерен НМК материалов приводит к увеличению коэффициента зернограничной диффузии и снижению энергии активации. Проведен анализ влияния плотности решеточных дислокаций, характера и скорости миграции границ зерен, температуры предварительной деформации на эффект ускорения диффузии при миграции.

Установлено, что коэффициент зернограничной диффузии НМК материалов в условиях сверхпластической деформации зависит от скорости и температуры деформации. При этом, чем выше скорость деформации, определяющая интенсивность потока решеточных дислокаций бомбардирующих границы зерен НМК материала, тем выше коэффициент зернограничной диффузии.

Результаты численных расчетов сопоставлены с литературными данными по сверхпластичности и рекристаллизации НМК материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования.

Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

С.В. Добаткин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, dobatkin@imet.ac.ru

Согласно уравнению Холла-Петча уменьшение размера зерна является мощным инструментом регулирования механических свойств. В последнее время получили заметное развитие методы интенсивной пластической деформации (ИПД) для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) (нано- и субмикрокристаллической) структуры в металлических материалах. Возможности измельчения зеренной структуры в ходе интенсивной пластической деформации (ИПД) при пониженных температурах и повышенных давлениях продемонстрированы на многих классах металлических материалов. Такое уменьшение размера зерен до нано- и субмикронного уровня приводит к необычному повышению прочностных характеристик.

Целью настоящей работы является рассмотрение структуры, механических и эксплуатационных свойств ИПД металлических материалов, а также возможностей их применения.

В основном, рассмотрены две схемы ИПД как наиболее развитые: кручение под гидростатическим давлением (КГД) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Выявлено, что в металлических материалах при КГД при температурах 20-200°C обычно формируется структура со средним размером зерна 50-200 нм, а при РКУП при T=100-300°C средний размер зерна – 100-800 нм. Показано, что основной параметр структуры алюминиевых сплавов–размер зерна, после ИПД зависит от легирования, исходного состояния и фазовых превращений, температуры и давления при ИПД.

В работе показано, что основной эффект нано- и субмикрокристаллических ИПД материалов заключается не только в значительном повышении прочности при достаточной пластичности, но и в одновременном повышении эксплуатационных свойств, таких как усталостная прочность, хладостойкость, огнестойкость, коррозионная стойкость, сверхпластичность, биосовместимость и т.д. Показаны примеры одновременного повышения прочностных и эксплуатационных свойств на низкоуглеродистых феррито-перлитных и мартенситных сталях, аустенитных коррозионностойких сталях, титановых и циркониевых сплавах, Ti-Ni сплавах с памятью формы, алюминиевых и медных сплавах.

Показаны возможности использования ИПД металлических материалов в качестве полуфабрикатов, как в виде листов, так и в виде прутков; целесообразность совмещения ИПД как предварительной операции с прямым прессованием для получения как полуфабрикатов, так и конечных деталей, а также перспективность миниатюризации установок ИПД вплоть до миллиметрового масштаба, и в первую очередь установок РКУП, для производства микромеханических приборов и микроэлектромеханических систем (МЭМС).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 10-03-00996а и №10-08-00594-а).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ R-Fe-Co-B И ИХ ГИДРИДОВ

И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, С.В. Добаткин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва,
genburkh@imet.ac.ru; teresh@imet.ac.ru; dobatkin@imet.ac.ru

Интенсивные исследования магнитотвердых материалов на основе $Nd_2Fe_{14}B$ с использованием новых технологических приемов продолжаются до настоящего времени. Цель данной работы – изучить влияние структурного состояния на магнитные гистерезисные свойства соединений $R_2Fe_{14}B$ (где R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu), $(Nd,Ho)_2(Fe,Co)_{14}B$ и $Y_2(Fe,Co)_{14}B$. Поскольку данные соединения способны поглощать водород, то нами было также исследовано влияние контролируемого введения водорода в образцы на их магнитные характеристики. Для получения исходных соединений в работе были использованы 1) метод дуговой плавки в атмосфере гелия (для соединений $R_2Fe_{14}B$) и 2) метод индукционной плавки в атмосфере аргона (для соединений $R_2(Fe,Co)_{14}B$. Все соединения были аттестованы с помощью металлографического, химического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного и термомагнитного анализа. Образцы с нанокристаллической структурой были получены: 1) методом интенсивной пластической деформации и 2) методом быстрой закалки из расплава. Для получения гидридов проводили нагрев образцов до температуры 250°C. При этом реакция начиналась без инкубационного периода и заканчивалась образованием гидридов. Содержание водорода в образцах определялось волюметрическим методом. Для исследования структуры образцов была использована электронная микроскопия.

В работе также проведен комплексный сравнительный анализ магнитных свойств полученных образцов с использованием традиционных магнитометрических методов. Установлено, что дисперсность структуры не влияет заметным образом на значение намагниченности насыщения, однако может оказывать значительное влияние на гистерезисные свойства, температуру Кюри и температуру спин-переориентационных переходов. В ряде образцов типа $R_2Fe_{14}B$ мы наблюдали значительное (в десять раз) увеличение коэрцитивной силы в нанокристаллическом образце по сравнению с поликристаллическим. Установлено, что наличие сильной одноосной анизотропии не является необходимым условием для получения высококоэрцитивного состояния в наноструктурированных образцах. Наоборот, наноструктурированные образцы демонстрируют высокие значения коэрцитивной силы в тех случаях, когда они обладают сложным типом магнитной анизотропии, а именно анизотропией типа «легкая плоскость» или «легкий конус».

Впервые изучено влияние гидрирования на магнитные характеристики полученных сплавов. Показано, что в гидридах намагниченность насыщения возрастает, однако водородная обработка приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Поскольку при гидрировании (в результате нагрева образцов) средний размер зерна увеличивается (в 2-3 раза), то снижение величины коэрцитивной силы, скорее всего, связано с падением величины энергии магнитокристаллической анизотропии основной фазы 2-14-1 в результате внедрения в нее водорода. Работа поддержана грантом РФФИ № 10-03-00848.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НАНОПОРОШКА ХРОМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co

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

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, imilyaev@mail.ru

Методом планирования экспериментов проведено исследование влияния добавок нанопорошка хрома размером менее 100 нм на температуру и время спекания, режимы термической обработки магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co с 23-29 масс.% Cr, 15 масс.% Co и ферритостабилизирующими добавками в количестве до 3 масс.%. Показано, что введение в исходную шихту нанопорошка хрома позволяет снизить температуру спекания на 50÷70°C и время спекания в 1,5÷2 раза по сравнению с обычной порошковой технологией, разработанной ранее для этих сплавов. Механические свойства исследованных сплавов (предел текучести при осадке) увеличился в 1,3÷1,5 раза. Оптимальные режимы термической обработки исследованных сплавов, спеченных с использованием добавок нанопорошка хрома, потребовали определенной корректировки. Уровень магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукци, коэрцитивной силы, и максимального энергетического произведения) всех исследованных сплавов, спеченных с использованием нанопорошка хрома, возрос на ≈10÷20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-08-00660-а).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТОРОИДАЛЬНЫХ МАГНИТОПРОВОДОВ С ВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

В.С. Цепелев[1], В.В. Конашков[1], В.Я. Белозеров[2], Ю.Н. Стародубцев[2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,г.Екатеринбург, ipml@mail.ustu.ru
[2]НПП «Гаммамет», yunstar@mail.ru

Исследования физических свойств расплавов позволяют определить условия, при которых расплав переходит в состояние равновесия. Эти условия предполагают определенный режим плавки - нагрев расплава до определенной температуры, выдержку и охлаждение до температуры разливки по возможности пониженной. Воздействие на расплав в соответствии с таким режимом называется термовременной обработкой (ТВО) [1].

На научном комплексе, который предназначен для одновременного изучения структуры, электронных и кинетических характеристик жидких и твердых металлов в широком диапазоне температур вплоть до 2000 ^{o}C получены абсолютные значения физических свойств металлических аморфизующихся расплавов на основе железа, никеля и кобальта. Большинство установок работает в автоматическом режиме, что значительно повышает достоверность результатов. Методики защищены 4 патентами и 4 патентами на полезную модель [2]. Уникальность комплекса заключается в отсутствии аналогов в мировой науке.

Анализ политерм физических свойств жидких сплавов позволил установить критические температуры. Это свидетельствует о неравновесности исходного состояния расплавов и необходимости достижения критической температуры в процессе их выплавки. Причём термовременную обработку расплава следует проводить непосредственно перед получением аморфной ленты, а не на стадии выплавки заготовки.

Получены данные по оптимальным температурам отжига аморфных магнитопроводов, с целью получения изделий с уникальными магнитными характеристиками.

Показано, что аморфные ленты, полученные с использованием режима термовременной обработки расплава перед спиннингованием, требуют корректировки температур отжига.

На основании изучения комплекса физических свойств промышленных сплавов на основе железа предложен следующий режим отжига аморфных лент: нагрев до температуры 542 ^{o}C, выдержка при этой температуре в течение часа, что позволило получить тороидальные нанокристаллические магнитопроводы с максимальной магнитной проницаемостью – 713 000 и минимальной коэрцитивной силой – 0,41 А/м.

1. Получение нанокристаллических магнитопроводов с повышенной магнитной проницаемостью / В.С. Цепелев, В.В. Конашков, А.И. Подольская, В.Я. Белозеров, Ю.Н. Стародубцев. Наноструктурные материалы -2010: Беларусь-Россия-Украина: материалы II Междунар. научн. конф.-Киев, 2010.-С. 297.

2. Патент № 2386948 С2. Способ определения декремента затухания при бесконтактном измерении вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев, 2010.-Бюл. №11.

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОАМОРФНЫХ ПРОВОДОВ

П.П. Умнов[1], В.В. Молоканов[1], А.Н. Шалыгин[2], В.Ю. Галкин[2]

[1] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, molokano@imet.ac.ru*

[2]*ООО"НПП ВИЧЕЛ (высокочастотные элементы)", hfe.vichel@gmail.com*

Ферромагнитные аморфные и нанокристаллические провода в стеклянной оболочке, получаемые методом Улитовского-Тейлора, обладают уникальными магнитомягкими и магниторезонансными свойствами. Научный и практический интерес к таким проводам нарастает лавинообразно. По диаметру жилы можно выделить три группы проводов: обычные: 5-20 мкм, сверхтонкие (субмикронные): 0,2-4 мкм и "толстые": 40-120 мкм. Провода первой группы исследованы достаточно подробно. Освоено производство таких проводов и определены перспективы использования. Это сенсоры, миниатюрные 3D датчики слабых магнитных полей, антенны, укрывные защитные материалы от электромагнитных воздействий в МГц-диапазоне и др. Остальные две группы проводов находятся в стадии лабораторных исследований.

Практический интерес использования группы сверхтонких микропроводов связан с созданием защитных материалов, эффективных в ГГц – диапазоне, материалов с регулируемым коэффициентом отражения электромагнитных волн (метаматериалов), новых типов высокочувствительных сенсоров, использующих ГМИ-эффект. Пока образцы сверхтонких проводов получают за счет сильного перегрева расплава. При этом слой стеклянной оболочки в 10 и более раз превышает диаметр аморфной жилы провода, что приводит к сильному снижению магнитных свойств. Ранее в работах Молоканова В.В. с сотрудниками было показано, что максимум стеклообразующей способности, магнитных и механических свойств достигается при закалке расплава от определенной температуры $Tq \geq (50\text{-}200^{o}C) + Tl$, отвечающей формированию благоприятной кластерной структуры. Эта идея легла в основу разработки технологии получения наноаморфных проводов. Нам удалось получить провода с диаметром жилы менее 1 мкм и толщиной стеклянной оболочки около 1 мкм. Создан лабораторный макет установки, получены образцы и проводятся исследования.

Наши исследования показали, что "толстые" наноаморфные провода обладают экстремально высокой прочностью 2500-4500МПа, а их магнитные свойства проявляют высокую чувствительность к приложенным нагрузкам. Совместно с ООО "НПП ВИЧЕЛ" разработан оригинальный макет установки для получения "толстых" наноаморфных проводов длиной от нескольких сотен метров до нескольких километров и способ удаления стеклянной оболочки. Благоприятное сочетание прочностных и магнитных свойств "толстых" проводов предполагает возможность создания нового класса "самомониторящихся" композитов для использования в ответственных конструкциях. В качестве материалов, регистрирующих уровень и тип приложенных напряжений, могут быть: одиночный провод, тросы, подвесы, сетки, композиты на полимерной, тканевой или резиновой основе, пластиковые трубы, армированные аморфным проводом, бетон, строительные панели и др.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В Fe-Cr-Ni И Fe-Mn СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.И. Дерягин[1] , В.А. Завалишин[1] , В.В. Сагарадзе[1], В.А. Ивченко[2]

[1]*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,*
deryagin@prm.uran.ru
[2]*Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург*

Ранее нами [1] было обнаружено низкотемпературное (24°С) расслоение ГЦК твердого раствора стабильных аустенитных сталей типа Х12Н30 при сильной пластической деформации, приводящее к образованию обогащенных никелем ферромагнитных кластеров. Подобное перераспределение легирующих элементов, как и в случае радиационно-индуцированного расслоения твердого раствора при облучении, объяснялось диффузией точечных дефектов, возникающих при пластической деформации. Мигрирующие вакансии при их самосогласованном взаимодействии с компонентами сплава, имеющими разную диффузионную подвижность, вызывают наблюдаемое расслоение сплава.

В настоящей работе использован новый метод получения массивных образцов с ультра мелкокристаллической структурой – метод винтового прессования. Сплав Fe-11Cr-30 Ni деформировали в три прохода при температуре 300°С. Размер зёрен и субзёрен полученных образцов был порядка 1 мкм длиной и 0.2 мкм шириной.

В интервале температур от комнатной до +220°С магнитные свойства образцов до и после интенсивной пластической деформации при +300°С совпадают. Понижение температуры деформирования Т=100^{0}С и Т=0^{0}С приводят к появлению нелинейной зависимости удельной намагниченности от напряженности магнитного поля, что в объясняется образованием кластеров измененного состава.

Методом полевой ионной микроскопии были обнаружены кластеры размером 3 – 5 нм, причем наблюдается контраст “двойной ступеньки“, который трактуется, как контраст упорядоченной структуры ГЦК-фазы. Чередование атомных слоев присуще фазе со сверхструктурой LI_0. Утверждается, что образовавшиеся при расслоении кластеры представляют собой упорядоченную фазу FeNi.

Сталь 10Х18А0,6Г20 более устойчива к образованию ферромагнитных фаз при пластической деформации. Даже прокатка до ε = 95% практически не изменяет намагниченность образцов. Однако МПД деформация кручением до е = 5 (в логарифметической шкале) при Р =10 ГПа и Т = - 196° С существенно увеличивает концентрацию ферромагнитной фазы до 2 mass%. ЭПМ показала, что в сильно фрагментированной нанокристаллической структуре аустенита отчетливо выявляются области ά-фазы. Вероятно, в этом случае ведущую роль играют диффузионные процессы перераспределения состава, характерные для образования наноструктур при МПД, что приводит к обеднению одних микрообластей более подвижным элементом состава и обогащению других.

1. Дерягин А.И., Завалишин В.А., Сагарадзе В.В. Индуцируемое холодной деформацией перераспределение легирующих элементов и изменение магнитных свойств стабильных аустенитных хромоникелевых сталей. I. Экспериментальное обнаружение явления. ФММ, 1993. Т. 75. № 2. С. 90 – 99.

ДИАГНОСТИКА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В.А. Ивченко

Институт электрофизики Уральское Отделение РАН, г. Екатеринбург
ivchenko@iep.uran.ru

Известно, что наноструктурные материалы обладают широким комплексом высоких физических и механических характеристик. К интенсивным внешним воздействиям на структуру материалов относятся и лучевые технологии. Отсюда возникает необходимость экспериментальной аттестации получаемых в результате интенсивных внешних воздействий наноструктурированных и наноразмерных материалов в наномасштабе.

Целью настоящего доклада является применение прямых методов полевой ионной микроскопии (ПИМ) и атомных зондов ПИМ для диагностики наноструктурных состояний металлических материалов и покрытий на атомно-пространственном уровне.

Использование методов ПИМ позволяет непосредственно регистрировать атомно-чистую поверхность и анализировать объект исследования в приповерхностном объеме с пространственным разрешением поверхностных атомов и таким образом однозначно определять полученные на поверхности и в приповерхностном объеме структурные изменения и новые, возникшие под влиянием определенного интенсивного воздействия, кристаллические структуры. Атомный зонд полевого ионного микроскопа (АЗПИМ), представляющий собой масс-спектрометр предельного разрешения (одномерный), позволяет определять химическую природу отдельного атома поверхности посредством перемещения его изображения в зондирующее отверстие и последующего полевого испарения с помощью добавочного высоковольтного импульса. Таким образом, регистрируется химический состав отдельных кластеров или частиц выделившейся фазы, которые попадают в поле зрения микроскопа в процессе контролируемого удаления одного атомного слоя за другим. Томографический атомный зонд полевого ионного микроскопа (ТАЗПИМ) позволяет реконструировать элементное распределение атомов изучаемого объекта в объеме $15\times15\times L$ нм^3 в процессе последовательного полевого испарения одного атома за другим с поверхности образца.

Одна из задач доклада – проинформировать о возможностях нового сканирующего томографического атомного зонда или атомного зонда с локальным электродом (LEAP 3000X Metrology System).

На примере оригинальных результатов исследования различных наноструктурированных материалов, полученных после интенсивных внешних воздействий, показано атомно-пространственное строение таких структурных дефектов как - ширина граничной области интерфейсов нанозерен; определение состава нанофаз и т.д. Рассматриваются вопросы влияния структуры границ нанозерен на механические свойства различных веществ.

Работа выполнена при поддержке Уральского отделения Российской академии наук (Программа ОФН РАН № 5 «Физика новых материалов и структур») и поддержана Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, № контракта П831.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

С.В. Жеребцов, Г.С. Дьяконов, Г.А. Салищев

Белгородский государственный университет, г. Белгород

Известно, что изменение микроструктуры технически чистого титана в ходе больших деформаций при пониженных температурах связаны с двойникованием и последующим развитием фрагментации. Фрагментация титана, подвергнутого холодной прокатке до больших степеней была, в частности, впервые показана В.В. Рыбиным с сотрудниками. Существует также большое количество работ, демонстрирующих возможность измельчения микроструктуры титана до наноразмеров в результате большой (или интенсивной) деформации титана методами РКУП, сдвигом под давлением, накапливаемой прокаткой с соединением, всесторонней деформацией и др. В то же время остается неясным ряд вопросов, например связанных со стадийностью эволюции структуры титана в ходе деформации до больших степеней, влиянием двойникования на измельчение микроструктуры, ролью схемы деформации и некоторых других.

Для оценки влияния схемы деформации эволюцию микроструктуры титана в настоящей работе использовали такие процессы как листовая прокатка, гидростатическая экструзия, всесторонняя (“abc”) деформация.

На примере титана, прокатанного при комнатной температуре до ε=2.6, была выявлена стадийность формирования ультрамелкозернистой структуры в титане в зависимости от степени деформации. Различные этапы эволюции структуры связаны с преимущественным двойникованием, повышением плотности дислокаций и формированием субструктуры и образованием границ деформационного происхождения. Было показано, что двойникование, интенсивно измельчая структуру на начальных стадиях обработки, в последующем сдвигает развитие фрагментации в сторону больших степеней деформации.

Подобная стадийность наблюдается при всех рассмотренных схемах деформации, однако интенсивность измельчения структуры при этом более высокая в случае изменения направления деформации. Так, однонаправленная деформация осуществленная путем гидростатической экструзии приводит к формированию преимущественно полосчатой структуры, в которой также наблюдаются участки с (суб)зерен размером около 100 нм. Изменение направления деформации приводят к активизации различных систем скольжения и/или двойникования, тем самым обеспечивая взаимодействие (пересечение) двойников и границ деформационного происхождения, а также повышая однородность пластической деформации. Таким образом, можно получить однородную микроструктуру со средним размером зерен около 0,2 мкм.

Обсуждается влияние исходной структуры и температуры на эволюцию структуры титана в ходе большой деформации.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА АТОМНОМ УРОВНЕ

А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Ю.Р. Колобов

Белгородский государственный университет, г. Белгород

Свойства объемных наноструктурированных материалов, в которых значительная доля атомов находится под воздействием границ раздела, во многом контролируются термодинамическими и диффузионными характеристиками межзеренных областей. В этом случае компьютерное моделирование на атомном уровне позволяет устанавливать данные характеристики и развивать аналитические модели для количественного описания термодинамических и диффузионных характеристик наноструктурированных материалов из результатов экспериментальных исследований. В предлагаемом докладе рассматриваются нанокристаллические металлы, уделяя особое внимание достоверности результатов компьютерного моделирования. Рассмотрена зависимость удельной избыточной энергии нанокристаллического материала от среднего размера зерен с учетом вкладов границ зерен и их тройных стыков в рамках классической термодинамики. На примере моделирования нанокристаллических меди и ГПУ титана и нанокристаллического селена, полученного частичной кристаллизацией из аморфного состояния, показано, что удельные энергии границ зерен не зависят от среднего размера зерен. Обсуждается вклад тройных стыков в зависимость движущей силы собирательной рекристаллизации от среднего размера зерен. Излагается подход к описанию самодиффузии по границам зерен и тройным стыкам в поликристаллах без привлечения геометрических моделей структуры границ зерен в сопоставлении с моделью зернограничной диффузии Фишера. Плодотворность развитого подхода показана при установлении параметров самодиффузии по межзеренной области в нанокристаллических меди и титане. Предлагается описание кинетики роста зерен с учетом энергии тройных стыков, которое апробируется на примере анализа результатов молекулярно-динамического моделирования нанокристаллического титана. В заключении обсуждается место компьютерного моделирования на атомном уровне в развитии прогнозируемого создания металлических материалов с наноразмерной структурой.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ В ПРОЦЕССЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ (ИНТЕНСИВНОЙ) ДЕФОРМАЦИИ

Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова, А.М Глезер

Институт металловедения и физики металлов
ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», г. Москва,
sundeev55@yandex.ru

Работа посвящена изучению влияния мегапластической деформации (МПД) на структурные и фазовые превращения в аморфном и частично кристаллизованном сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. В качестве материала для исследования была выбрана аморфная лента, толщиной 50 мкм и шириной 8 мм, полученная спиннингованием расплава в атмосфере аргона. Кристаллическое состояние получали отжигом исходной аморфной ленты. Мегапластическую деформацию проводили в камере Бриджмена при комнатной температуре в условиях гидростатического давления P=4 ГПа. Скорость деформации изменяли от 2,8 $с^{-1}$ до 4,2 $с^{-1}$. Число оборотов подвижной наковальни *n* варьировалось в пределах 1/8 - 8. В отдельных экспериментах гидростатическое сжатие проводили без кручения.

При деформации аморфного состояния начальные стадии МПД (*n* = 1/8 - 1) характеризуются появлением кристаллических фаз (объемная доля кристаллической фазы при *n* = ½ составляет ~80%), затем при увеличении деформации объемная доля кристаллической фазы уменьшается и при n=4 сплав полностью аморфизируется. При *n*=6 на рентгеновском спектре наблюдается расщепление первичного гало на два синглета, на электронно-микроскопических изображениях наблюдается двухфазное аморфно-кристаллическое состояние. Еще большее возрастание деформации (*n* = 8) снова приводит к аморфизации сплава. Уменьшение скорости деформирования аморфного материала приводит к снижению интенсивности первичной кристаллизации.

Структура кристаллического состояния сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ характеризуется наличием пластинчатого мартенсита. По мере нарастания деформации в структуре наблюдается деградация и разрушение исходной пластинчатой структуры мартенсита и переход в аморфное состояние путем деформационного растворения осколков кристаллической фазы. При деформации, соответствующей *n* = 4, исходно кристаллическая структура становится полностью рентгеноаморфной. Последующая деформация проявляется в повторении цикла: «кристаллизация – аморфизация».

В результате исследования обнаружено, что как в случае исходно аморфного состояния так и в исходно кристаллическом состоянии наблюдается цикличность в изменении фазового состава материала по мере увеличение деформации в камере Бриджмена. Показано, что полученные результаты могут быть объяснены в рамках предложенной ранее модели суперпозиции различных каналов диссипации упругой энергии в процессе мегапластической деформации, которая в случае сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ сопровождается прямыми и обратными термоупругими мартенситными превращениями.

МОДЕЛЬ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ВТОРОЙ ФАЗЫ

А.С. Пупынин

Нижегородский филиал Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Нижний Новгород, pupynin@phys.unn.ru

Работа посвящена построению модели аномального роста в субмикрокристаллических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации. В основу теоретического анализа положен подход, основанный на представлениях о том, что зернограничная диффузия атомов в межкристаллитных границах с неупорядоченной атомной структурой осуществляется путем образования метастабильных вакансий при флуктуации плотности материала границы и перескоков атомов в вакансии. В рамках данного подхода коэффициент зернограничной самодиффузии экспоненциально зависит от неравновесного избыточного объема Δv_b, возникновение которого в рассматриваемом случае связано с генерацией неравновесных вакансий в мигрирующей границе в процессе поглощения участков границ соседних зерен движущейся границей.

В работе проанализировано влияние исходного разброса по размерам зерен при заданном начальном размере зерна и исходной плотности дислокаций в границах на начало процесса аномального роста зерен и кинетику изменения размера аномально растущего зерна при кратковременных отжигах. Показано, что инкубационный период аномального роста зерен связан с возвратом дефектной структуры границы. Проведенные численные расчеты показали, что увеличение исходной плотности дислокаций в границе при заданном разбросе зерен по размерам приводит к увеличению инкубационного периода процесса роста зерен. Кроме того, величина плотности дислокаций в границе влияет на конечный размер зерна при кратковременных отжигах: размер зерна тем меньше, чем больше исходная плотность дислокаций в границе. На поздней стадии аномального роста зерен дислокации, попавшие в границу в результате ее движения, замедляют движущуюся границу, и далее рост происходит по механизму собирательной рекристаллизации. Проведено сопоставление результатов численных расчетов с известными экспериментальными данными.

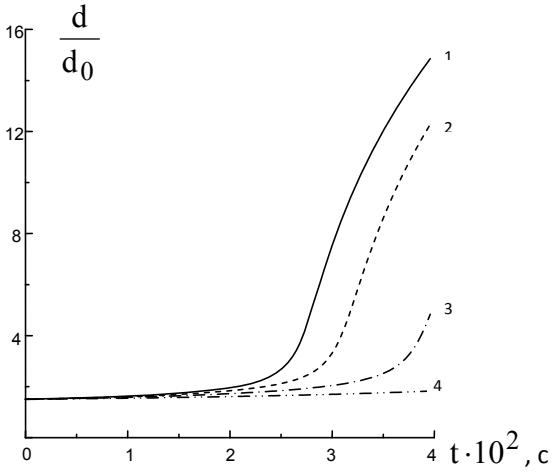


Рис.1. Кинетика изменения размера аномально растущих зерен при различной объемной доле частиц второй фазы: 1 - $f_v = 0$, 2 - $f_v = 0.005$, 3 - $f_v = 0.0125$, 4 - $f_v = 0.025$ ($\frac{\Delta d}{d_0} = 0.5, \rho_{b0}\Delta b_t = 2.56 \cdot 10^{-3}$, R_p = 50 нм).

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК

С.И. Аверин, М.И. Алымов, А.Г. Гнедовец

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, averin@imet.ac.ru

В процессе эксплуатации топливных таблеток происходит их разрушение в результате появления и развития радиальных трещин, возникающих от окружных растягивающих термических напряжений. Известно, что размер зерна спекаемого материала зависит от температуры спекания. Предлагается спекать топливные таблетки из нанопорошка диоксида урана в градиентном поле температур, что позволит создать градиентную наноструктуру с большим размером зерна в центре и малым размером зерна на краю. Градиентная наноструктура приводит к наличию зависимости коэффициента термического расширения (КТР) вдоль радиуса [1-4]. Расчеты показывают, что это позволит уменьшить окружные температурные напряжения и таким образом повысить трещиностойкость топливных элементов.

Из вычислений, сделанных на основании совместного решения задач теплопроводности и термоупругости для таблетки из диоксида урана с внутренним и внешним радиусами a = 1 мм, b = 5 мм и линейным законом изменения КТР $\alpha=\alpha_0+\alpha_1 r$, α_0 = 10,5 10^{-6} град$^{-1}$, следует, что в некотором диапазоне радиального изменения КТР топливной таблетки максимальные окружные и радиальные напряжения уменьшаются (рис.1).

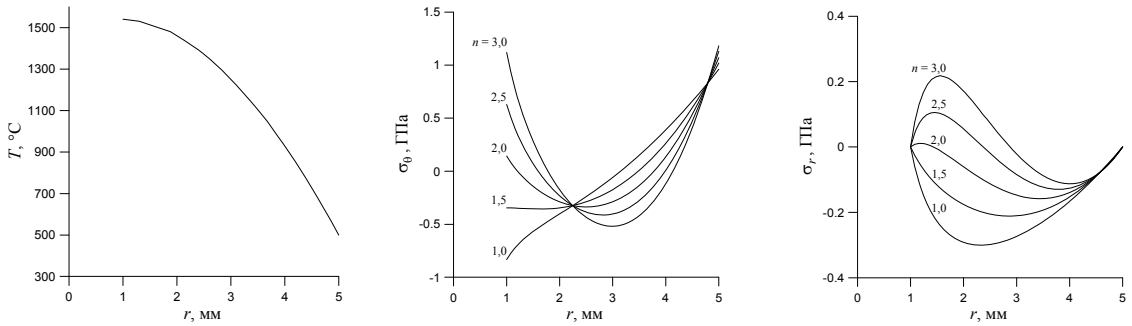


Рис. 1. Радиальное распределение температуры в таблетке, окружные и радиальные напряжения в зависимости от перепада КТР по радиусу таблетки для разных значений параметра $n = \alpha(b)/\alpha(a)$.

Литература

1. Yang J.H., Song K.W., Lee Y.W., et al. Microwave process for sintering of uranium dioxide. Journal of Nuclear Materials. 2004, v. 325, p. 210–216.

2. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.с. 53

3. Крынецкий И.Б., Гижевский Б.А., Наумов С.В., Козлов Е.А. Размерный эффект теплового расширения наноструктурного оксида меди, ФТТ, 2008, том 50,выпуск 4, с.723-725.

4. M.L. Sui and K. Lu. Thermal expansion behaivior of nanocristallaine Ni-P alloys of diffirent grain sizes, Nanostr. Mater, 1995, v.6, p.651-654.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

В.П. Алехин

Московский государственный индустриальный университет, г. Москва
alehin_valentin@mail.ru

В качестве методов интенсивного деформационного воздействия на материал в настоящем исследовании было использовано сочетание высокого давления и сдвиговых деформаций в наковальнях Бриджмена и в валках прокатного стана. Исследование структуры и механических свойств никелида титана проведены на образцах после деформации прокаткой на 10–90% и в наковальнях Бриджмена при давлении 2–4 ГПа и угле поворота наковален 20–900^0. Для определения влияния деформации на степень дисперсности никелида титана рентгенодифракционным методом были оценены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР).

Анализ дифракционных спектров показал:

1. Воздействие усиливается от центра к периферии образца. Дифракционные отражения уширяются и сливаются в одно диффузное отражение.
2. При постоянном давлении $P = const$ с ростом угла поворота наковален φ усиливается воздействие на структуру как в центре наковален, так и на периферии.
3. При постоянном угле поворота $\varphi = const$ с ростом давления эффект воздействия также усиливается.
4. Для спектров с одним диффузным отражением можно говорить об эффективном размере ОКР равном 1,5 и 3,0 нм для образца после воздействия $P = 4 ГПа$, $\varphi = 200^0$ и $\varphi = 20^0$ соответственно.

Таким образом, рентгенодифракционные исследования показали, что прокатка со степенью деформации от 50 до 90% и деформирование образцов в наковальнях Бриджмена с параметрами $P = 4 ГПа$, $\varphi = 200^0$ и $\varphi = 20^0$ позволяют получить рентгеноаморфный никелид титана.

Исследованы внутреннее трение и модуль Юнга никелида титана после деформации прокаткой на 90% и последующего отжига, а также изменение физико-механических свойств сильнодеформированного никелида титана в процессе нагрева.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ Al-Ni-La-Fe ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ 8ГПА

П.А. Волков[1], Е.В. Тодорова [2], Н.Д. Бахтеева[2], А.Г. Иванова[3], В.В. Роддатис[1] А.Л. Васильев[1,3]

[1] РНЦ «Курчатовский Институт», г. Москва
[2] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, nbach@imet.ac.ru
[3] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (микроскоп ТИТАН 80-300 с корректором сферической аберрации) получены изображения структуры исходно аморфного сплава Al85Ni9Fe2La4 после ИПД сдвигом под давлением 8ГПа, φ=360°. Установлено, что деформация сопровождается расслоением аморфной матрицы на две структурные составляющие различной легированности и частичной нанокристаллизацией в одной из них сообразованием нанокристаллов размером 3-5 нм. В сплаве формируется фрагментированная структура. Как показали исследования методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и анализа характеристических потерь энергии электронов, пограничные области фрагментированной структуры обогащены Ni и в меньшей степени La, а центры фрагментов – Al. Полученные изображения нанокристаллов анализировали методом двумерного Фурье-анализа. На основании экспериментальных данных, полученных выше перечисленными методами с привлечением результатов рентгенодифракционных исследований, из области тройной фазовой диаграммы Al-Ni-La был выбран ряд соединений с содержанием Al не ниже 50 ат %: ГЦК-Al, Al3Ni, Al3Ni2 и Al11La3. Моделирование изображений кристаллов проведено многослоевым методом с помощью программы JEMS [P.Stadelmann Ultramicroscopy. 21. 1987. p.131]. Параметры для расчета соответствовали параметрам ПЭМ TITAN 80-300, толщины образца соответствовали размерам кристаллитов (1.5-4 нм), а интервал дефокусировок выбирали вблизи дефокусировок Шерцера (40 - 70 нм). Показано, что экспериментальные результаты хорошо соответствуют расчетным изображениями нанокристаллов интерметаллида Al3Ni в интервале указанных параметров дефокусировок и толщин образца. Соответствие найдено для осей зоны кристалла B=[010] и B=[101]. Часть изображений соответствует изображениям дефектной кристаллической решетки ГЦК-Al. Вероятными причинами появления дефектов в нанокристаллах является замещение атомов Al атомами La или Ni, имеющими отличные от Al атомные радиусы. Кроме этого, в кристаллах электронномикроскопически наблюдали высокую плотность дислокаций, сформированных в результате ИПД, которые также вносят изменения в изображения кристаллической решетки. Таким образом, на основании экспериментальных и расчетных данных установлено, что в аморфном сплаве при ИПД происходит многофазная кристаллизация, с образованием фаз со структурой близкой к гцк-Al и высокодефектной фазы Al3Ni.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 10-03-00622-а.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТОМОГРАФИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ CoP-CoNiP, CoW-CoNiW ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ

О.В. Войтенко[1], Е.Б. Модин[1], Е.В. Пустовалов[1], Б.Н. Грудин[1], В.С. Плотников[1], А.В. Колесников[1], С.С. Грабчиков[2], Л.Б. Сосновская[2]

[1]Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток
[2] Объединенный институт ФТТиП НАН Беларуси, г. Минск
voitenko@lemoi.phys.dvgu.ru

В работе была исследована структура аморфных и нанокристаллических сплавов систем CoP-CoNiP и CoW-CoNiW полученных методом электролитического осаждения. Исследования были проведены методами просвечивающей электронной микроскопии атомного разрешения, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии и электронной томографии сплавов в исходном состоянии и при внешнем воздействии. Эксперименты по электронной томографии выполнялись с использованием ПЭМ и СПЭМ методов. Томографические серии наклонов изображений были получены в диапазоне углов от ±20, ±30, ±45, ±60 градусов с шагом в 1, 2 и 5 градусов при увеличении 25000x и 125000x до и после нагрева образцов. Обработка и выравнивание томографических изображений осуществлялась с использованием метода кросс-корреляции и метода маркеров. Реконструкция томограмм выполнялась с использованием методов обратной проекции (BPJ) и взвешенной обратной проекции (WBPJ), взвешенной обратной проекции с итеративным уточнением (SIRT), и одновременным использованием WBPJ и SIRT для реконструкции двухосевой томографии. Обработка изображений и моделирование структуры проводилось с использованием, как известных, так и оригинальных алгоритмов, адаптированных для использования параллельных вычислений на GPGPU. Для томографической реконструкции использовалось программное обеспечение IMOD, Amira, Olympus Tomography и авторское программное обеспечение, реализованное для GPGPU. В ходе выполнения работы были получены новые данные о структуре материалов. Структурная релаксация сплавов, в зависимости от состава, начинается при температурах: для CoP при 200°C, для CoNiP при 200°C, для CoW при 270°C, для CoNiW при 300°C. Было установлено, что в системе CoP-CoNiP увеличение концентрации Ni приводит к повышению температуры начала кристаллизации и к изменению структурных неоднородностей. Выявлено что температурный отжиг приводит к уплотнению структуры и изменению пространственных размеров флуктуаций плотности. Обнаружено, что преимущественно зарождение кристаллической фазы происходит в областях с максимальным градиентом плотности. По томографическим реконструкциям были построены модели структуры, которые показывают уплотнение материала в процессе структурной релаксации и увеличение пространственных размеров флуктуаций плотности. Для томографической реконструкции была применена 3-D Вейвлет фильтрация. Применение различных фильтров позволяет визуализировать различные пространственные частоты. Было обнаружено, что в некотором интервале высоких частот на реконструкции появляется большое количество шумов, что также негативно сказывается на окончательной реконструкции. Обработка изображений проводилась с помощью ортогональных вейвлет преобразований и фрактальной фильтрации.

ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННОЙ МЕДИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ

М.В. Дегтярев, Т.И. Чащухина, Л.М. Воронова, Д.К. Покрышкина

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
highpress@imp.uran.ru

В результате большой пластической деформации под высоким давлением в металлах и сплавах возможно формирование структуры со средним размером элементов порядка 102 нм. Однако размерный фактор не обеспечивает единообразие структурных превращений при нагреве. Микрокристаллиты, образованные при деформации, являются готовыми зародышами рекристаллизации. В этом случае для начала рекристаллизации не требуется инкубационного периода, она проходит при более низкой температуре, чем в структуре, не содержащей микрокристаллитов (низкотемпературная рекристаллизация). Высокой термической стабильностью обладает субмикрокристаллическая (СМК) структура, сформированная в условиях наклепа, например, в железе. При отжиге как выше, так и ниже температуры термоактивированного зарождения в СМК структуре наблюдали нормальный рост зерна. Если в структуре одновременно присутствуют высоко- и малоугловые границы (структура смешанного типа), рекристаллизация протекает путем роста отдельных микрокристаллитов. При низкотемпературной рекристаллизации такие центры, еще не столкнувшись, уже имеют размеры значительно большие, чем элементы окружающей матрицы. При температуре выше термоактивированного зарождения субмикрозернистая структура не образуется из-за высокой скорости роста. В материалах, в которых деформация сопровождается динамической рекристаллизацией, даже размерно однородная структура преимущественно с высокоугловыми границами сохраняет геометрическую и дислокационную неоднородность зерен, приводящую к их росту уже в процессе вылежки при комнатной температуре (температуре деформации). Размер зерна определяется соотношением плотности центров рекристаллизации и скорость их роста, которое зависит от условий деформации и температуры отжига. Целью настоящей работы было исследовать рост зерна в сильнодеформированной меди при нагреве выше и ниже температуры термоактивированного зарождения в структуре, сформированной на разных стадиях динамической рекристаллизации.

Исследовали медь марки М0б, деформированную при 300К сдвигом под давлением 6 ГПа с углом поворота наковальни 45 градусов и 5 оборотов. Согласно температурно-скоростным условиям, деформация в первом случае осуществляется в условиях преобладания наклепа, в структуре образуются только отдельные динамически рекристаллизованные зерна, во втором – ведущую роль приобретает динамическая рекристаллизация, и структура становится размерно однородной. Отжиг проводили при 373 и 423 К в течение 1 часа. При обеих температурах отжига независимо от степени протекания динамической рекристаллизации формируется неоднородная структура, состоящая из зерен субмикронного размера и крупных рекристаллизованных зерен размером до сотен микрон. В структуре, сформированной при преобладании наклепа, термически активированные зародыши компенсируют ускорение роста зерен при 423 К.

Работа выполнена при частичной поддержке программ Президиума РАН № 09-П-2-1025 и программы Уральского отделения РАН № 09-М-23-2009.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СПЛАВОВ $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_XCu$ (X = 4 И X = 6), ПОЛУЧЕННЫХ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКОЙ И ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В.С. Гавико, В.П. Пилюгин, А.П. Потапов, Б.Н. Филиппов

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
gaviko@imp.uran.ru

Последнее десятилетие большой интерес исследователей вызывает новый класс аморфно-нанокристаллическим двухфазных магнитомягких материалов типа $(Fe_{1-x}Co_x)_{86}Hf_7B_6Cu$ [1-3]. Этот класс материалов принято называть HITPERM сплавами. В HITPERM сплавах, в отличие от NANOPERM, часть атомов Fe заменяют на Co. Интерес к новым материалам этого класса обусловлен их хорошими термостабильными магнитными свойствами вплоть до 550°C. Атомы Fe и Co обеспечивают высокую намагниченность насыщения и высокое значение температуры Кюри, Hf и B приводят к существованию аморфной составляющей этих сплавов, а с Cu связано появление мелких зародышей нанокристаллической фазы. Оптимальное структурное состояние обеспечивается быстрой закалкой сплава на холодную поверхность вращающегося барабана. В работе исследована структура и магнитные свойства быстрозакаленных лент $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_6Cu$ и $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_4Cu$ как после закалки, так и после последующей интенсивной пластической деформации между двух наковальнями при давлении 10ГПа, одна из которых вращается. В работе исследовано влияние пластической деформации на быстрозакаленные ленты и на исходные литые сплавы. Показано, что пластическая деформация приводит к более однородному состоянию сплава, но вдвое повышает коэрцитивную силу и снижает его намагниченность насыщения. Температурные исследования а.с. восприимчивости дали возможность определить температуры кристаллизации кристаллических фаз из аморфного состояния и определить температуру Кюри магнитной фазы. Отжиг деформированных образцов при 550°C приводит к появлению новой, неизвестной в литературе фазе. В работе приведены данные температурных исследований намагниченности и данные рентгеноструктурных исследований.

Работа выполнена при частичном финансировании Президиума УрО РАН, проект № 09-Т-2-1015.

[1] Hirofumi Iwanabe, Bin Lu, Michael E. McHenry, and David E. Laughlin, J.Appl. Phys.84 (1999) 4424.

[2] Jaroslaw Ference, Jerzy Latuch, Tadeusz Kulik, J. Magn. Magn.Mater. 272-276 (2004) 1469.

[3] Xiubing Liang, Tadeusz Kulik, Jaroslaw Ference, J. Magn. Magn.Mater. 308 (2007) 227.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$

А.Л. Семенов[1], И.Л. Морозов[1], А.Р. Гафаро[1]в, Н.В.Морозова[1], А.В. Зинченко[1], Б.В.Гаврилюк[2], Е.Н.Пушилина[3], А.А. Гаврилюк[1]

[1]*Иркутский государственный университет, г, Иркутск*
[2]*Восточно – Сибирская академия образования, г. Иркутск*
[3]*Ангарская государственная технологическая Академия, г. Ангарск*

Варьируя режимы лазерной обработки аморфных и нанокристаллических металлических материалов можно управлять их магнитными характеристиками в целях их практического использования. В качестве исследуемых аморфных металлических лент были выбраны ленты составов $Fe_{81,5}B_{13,5}Si_3C_2$, $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, $Fe_4Co_{67}Mo_{1.5}Si_{16.5}B_{11}$, полученные быстрой закалкой из расплава. Исследовались образцы, прошедшие лазерную обработку при непрерывном режиме работы твердотельного лазера. Плотность мощности излучения изменялась от $1,4 \cdot 10^8$ Вт/м^2 до $2,8 \cdot 10^8$ Вт/м^2. Диаметр пучка излучения при продвижении по поверхности образца составлял 0,1 мм. Скорость движения луча по поверхности образца изменялась от 1000 мм/мин до 5000 мм/мин. Движение луча осуществлялось как в параллельном, так и в перпендикулярном направлении относительно длины лент.

В результате проведенных исследований динамических магнитных характеристик металлических лент, прошедших лазерную обработку, установлено, что: вариация скорости и направления движения лазерного пучка по поверхности образца, а, следовательно, и геометрических параметров аморфных и нанокристаллических участков ленты, приводит к изменению динамические магнитных характеристик исследованных образцов. Факторами, определяющими характер поведения зависимости коэрцитивной силы, остаточной индукции и дифференциальной магнитной проницаемости от скорости и направления движения лазерного луча в процессе обработки ленты, являются размер образующихся нанокристаллитов, различие геометрических параметров аморфной и нанокристаллической областей, разность их констант намагниченности, а также ориентация оси легкого намагничивания относительно оси прокатки ленты. Наиболее высокие динамические магнитные параметры достигаются у лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ прошедших лазерную обработку при плотности мощности лазерного излучения $1,4 \cdot 10^8$ Вт/м^2 со скоростью продвижения луча по поверхности ленты 3000-4000 мм/мин. В работе представлена модель, объясняющая полученные экспериментальные полевые зависимости магнитных параметров исследованных лент на основе представления о магнитостатическом взаимодействии их аморфных и нанокристаллических участков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-08-00210-а “Влияние лазерной обработки на магнитные, магнитоупругие и магнитоимпедансные свойства аморфных и нанокристаллических металлических сплавов на основе 3d-металлов”) и в рамках АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)" (проект РНП.2.2.1.1/3297)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ΔE-ЭФФЕКТА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$

А.Л. Семенов[1], И.Л Морозов[1], А.Р. Гафаров[1], Н.В Морозова[1], Б.В. Гаврилюк[2], Е.Н. Пушилин[3], А.А. Зинченко[1], А.А Гаврилюк[1]

[1]*Иркутский государственный университет, г. Иркутск*
[2]*Восточно-Сибирская академия образования, г. Иркутск*
[3]*Ангарская государственная технологическая академия, г. Ангарск*

Исследования термостабильности ΔE-эффекта проводилось для аморфных металлических лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, полученных быстрой закалкой из расплава. Из исходной ленты вырезались образцы в виде узких полосок длиной 0,05 м, шириной 0,001 м. Перед проведением исследований образцы проходили термомагнитную обработку в вакууме 10^{-6} мм. рт. ст. в интервале от 290^0C до 340^0C. Магнитное поле, прикладываемое в плоскости полоски, перпендикулярно длине, составляло 40 кА/м. Исследование полевых зависимостей ΔE-эффекта осуществлялось методом резонанса – антирезонанса. Независимо от температуры предварительной термомагнитной обработки рост температуры нагрева до 330^0C лент приводит к исчезновению отрицательного ΔE-эффекта. Величина поля насыщения ΔE-эффекта уменьшается с ростом температуры нагрева, что связывается с процессом насыщения намагниченности исследованных лент. Охлаждение аморфных металлических лент до комнатной температуры приводит к значительному гистерезису полевых зависимостей ΔE-эффекта и разрушению у них одноосной наведенной анизотропии. Последующий нагрев и охлаждение лент не приводят к восстановлению одноосной анизотропии и появлению отрицательного ΔE-эффекта.. На основании проведенных исследований делается вывод о температурном поведении наведенной анизотропии, магнитострикци и намагниченности насыщения быстрозакаленных лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$, проходящих начальные стадии кристаллизации (нанокристаллизация [1]).

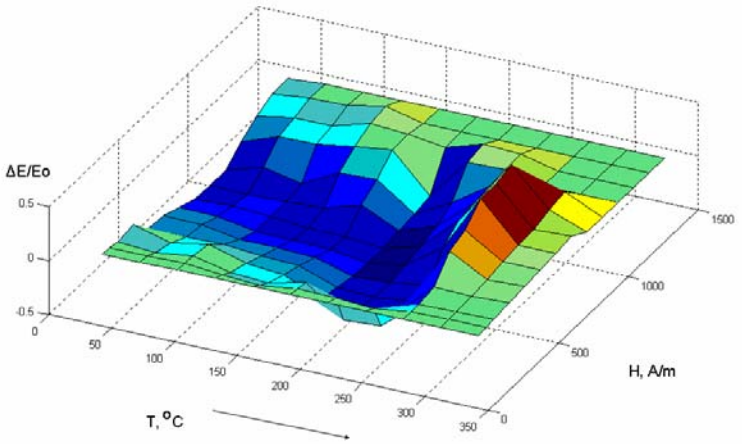


Рис. Зависимости ΔE-эффекта от магнитного поля H темпераутры T нагрева лент состава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ прошедших термомагнитную обработку при 290^0C

1. В.И. Болдырев, А.С. Векслер, Н.И. Носкова, А.А.. Гаврилюк, Н.Ф. Вильданов Исследование кинетики кристаллизации аморфного сплава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ .// ФММ , т.87, № 5, с. 83-86, 1999.

ВОЗМОЖНОСТЬ РЕАЛИЗАЦИИ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Е.В. Голосов, Ю.Р. Колобов, В.И. Торганчук, Д.Н. Клименко

Научно-образовательный и инновационный Центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, г. Белгород, golosov@bsu.edu.ru, kolobov@bsu.edu.ru

Зернограничное проскальзывание (ЗГП) является одним из механизмов деформации металлов и сплавов, которое обусловлено взаимным смещением смежных зерен по разделяющей их поверхности границы. Как правило, развитие этого механизма характерно только для области высоких гомологических температур ($T > 0{,}5T_{пл}$). Однако в последнее время было экспериментально показано, что в наноструктурных (НС) и субмикрокристаллических (СМК) материалах, полученных интенсивной пластической деформацией ЗГП развивается и при более низких температурах ($T \sim 0.2\text{-}0.3T_{пл}$) – близких к комнатной, или даже при комнатной. Снижение температуры проявления ЗГП в СМК и НС материалах обусловлено тем, что с уменьшением размера зерна происходит изменение механизмов пластического течения от дислокационного скольжения к механизмам, контролируемым диффузией – диффузионная ползучесть и зернограничное проскальзывание. Указанные механизмы деформации в СМК и НС металлах и сплавах конкурируют между собой и доминирование того или другого механизма определяется размером зерна.

В настоящей работе на примере нелегированного титана (сплав ВТ1-0) в субмикрокристаллическом состоянии, сформированном интенсивной пластической деформацией методом, сочетающим продольную и винтовую прокатки, показана возможность проявления ЗГП в условиях комнатной температуры при одноосном растяжении, которое реализуется в виде кооперативного ЗГП.

Зернограничное проскальзывание было обнаружено по смещению и разрыву предварительно нанесенных на поверхность рисок. Области, в которых наблюдается разрыв рисок, представляют собой мезополосы длиной примерно от 0.5 до 2 мкм, при этом толщина наблюдаемых мезополос соответствует (или близка) толщине межкристаллитной границе. При исследовании большей части поверхности образца установлено, что полосы кооперативного ЗГП распределены однородно вдоль всей рабочей части образца и пересекают практически все сечение рабочей части, при этом они прерываются и вновь появляются на расстоянии до нескольких десятков микрон между собой вдоль одной линии. Угол, под которым наблюдаемые полосы расположены относительно направления приложенной нагрузки, составляет примерно 45°, то есть отвечает максимальной величине сдвигового напряжения. Приведенное выше описание полностью соответствует известной из литературы типичной картине полос кооперативного зернограничного проскальзывания.

При исследовании поперечного среза выявлено, что для полосы кооперативного зернограничного проскальзывания, характерно наличие четко выраженной ступеньки, высота которой, близка к расстоянию относительного смещения рисок при их разрыве. По величине взаимного смещения (разрыва) рисок установлено, что вклад кооперативного зернограничного проскальзывания в общую деформацию может составлять до 10%.

НИЗКОМОДУЛЬНЫЙ ТИТАНОВЫЙ β-СПЛАВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

О.А. Голосова[1], М.Б. Иванов[1], Ю.Р. Колобов[1], С.С. Манохин[1], А.А. Зисман[2]

[1]НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, г. Белгород
Ollilac@rambler.ru
[2]ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург

В настоящее время сплавы на основе титана широко используется в медицине, благодаря высокому уровню их коррозионной стойкости и совместимости с биологическими средами. При использовании титановых сплавов для изготовления имплантатов и протезов чрезвычайно благоприятным обстоятельством оказывается их низкий (примерно в два раза меньше чем у сталей) модуль упругости, что улучшает механическую совместимость с тканями организма. Наиболее перспективным с этой точки зрения является класс β–сплавов титана с модулем упругости E=60-80 МПа. В совместной работе сотрудников ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург) и НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета был разработан титановый β-сплав на основе системы Ti-Nb-Mo-Zr, не содержащий вредных для живого организма элементов таких, как V, Al, Ni, Co и другие. Выплавка опытных слитков была произведена методом тройного вакуумно-дугового переплава в ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (г. Верхняя Салда).

Исходным состоянием исследуемого сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr является состоянии после ковки в β-области, средний размер зерен составляет ~ 350 мкм. В результате воздействия продольной прокатки с последующим отжигом под закалку в исследуемом сплаве формируется однородная глобулярная структуры со средним размером зерен ~ 6 мкм. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что зерна β-фазы имеют структуру, представленную чередованием темных и светлых полос, ширина которых варьируется от 20 до 500 нм. Возможным объяснением формирования тонкой полосовой структуры титана может быть фазовая неустойчивость материала (β-фазы) при закалке после рекристаллизационного отжига, приводящая к образованию тонких прослоек мартенситной фазы (α″-мартенсит).

В результате указанной обработки в исследуемом сплаве Ti-28Nb-8Mo-12Zr происходит увеличение предела прочности до 800 МПа, что примерно на 22% больше по сравнению с исходным состоянием, при этом пластичность возросла почти в 8 раз и составляет 16%. Помимо увеличения прочности и пластичности в данном сплаве наблюдается также повышение значения модуля упругости с 64 ГПа до 73 ГПа относительно исходного состояния.

Таким образом, формирование однородной глобулярной структуры в низкомодульном титановом β-сплаве Ti-28Nb-8Mo-12Zr приводит к увеличению прочностных и пластических свойств. Установлено, что рекристаллизованные зерна β-сплава Ti-28Nb-8Mo-12Zr имеют наноразмерную пластинчатую субструктуру.

Работа выполнена в рамках государственного контракта «Биомедицинское исследование изменений структур органов и тканей при имплантации стентов нового поколения» №14.740.11.0182.

МОДЕЛЬ БЛОКИРОВКИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НК СПЛАВАХ Ti-Ni

Д.В. Гундеров

Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, dimagun@mail.ru

В цикле работ [1,2] методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на оригинальной установке получены большеразмерные образцы сплавов Ti-Ni (диаметром 20 мм и толщиной до 1 мм). В результате ИПДК (n≥ 5) в образцах $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ формируется аморфизированное состояние, а последующими отжигами достигается нано- и УМЗ- структура с размером зерна, определяемым температурой и временем нагрева. На малой испытательной машине (разработанной в УГАТУ) проведены механические испытания на растяжение образцов сплава Ti-Ni в аморфном и НК состоянии.

Непосредственно после ИПДК прочность сплавов $\sigma_в$ превышает 2000 МПа, что вдвое выше исходной $\sigma_в$. Однако типичное для поликристаллических сплавов Ti-Ni деформационно-индуцированное мартенситное превращение на образцах после ИПДК не наблюдается, что вызвано его блокировкой при аморфизации. Отжиг ИПДК образцов и формирование B2 фазы с размером D ≈ 20 нм приводит к появлению на начальном участке кривой σ(ε) перегиба, обусловленного деформационно-индуцированным мартенситным превращением. При D ≈ 20 нм напряжение мартенситного течения σ_m превышает 450 МПа, что более чем вдвое выше σ_m исходного сплава (≈160 МПа). Увеличение D с ростом T отжигов приводит к снижению прочности и σ_m, которое зависит от размера зерна по закону $\sigma_m \sim D^{-1}$ (в диапазоне D от 20 до 300 нм). Критический размер зерна $D_{к\sigma}$, при котором блокируется деформационно-индуцированное превращение B2-B19' в сплаве $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, меньше 20 нм, тогда как размер зерна $D_{кT}$, при котором блокируется превращение при охлаждении, составляет 40 нм [1]. Предложено следующее объяснение наличия критических размеров $D_{кT}$, $D_{к\sigma}$: удельная граничная энергия зерна $\gamma_м$ мартенситной фазы больше граничной энергии аустенитной фазы γ_a ($\gamma_м - \gamma_a = \Delta\gamma_{грМ-А} > 0$). Отсюда разность граничной энергии материала в мартенситном и аустенитом состоянии зависит от D по закону $\Delta E_{грМ-А} \approx 3\Delta\gamma_{грМ-А}/D$. При некотором достаточно малом $D_к$ энергия мартенситного превращения оказывается меньше $\Delta E_{грМ-А}$, и превращение подавляется. Для сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ с D=20 нм рассчитана работа деформационно-индуцированного мартенситного превращения на площадке фазовой псевдотекучести ($A = \sigma_m x \Delta l_m$) и оценено значение $\Delta\gamma_{грМ-А} = 0.2$ Дж/ м^2. Предложенное объяснение не учитывает многих важных факторов, влияющих на мартенситные превращения, однако оно имеет право на существование наряду с другими моделями [3,4].

1. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kuntsevich T.E., Kourov N.I., Uksusnicov A.N., Yurchenko L.I. // Materials Trans. 2006. V. 47. P. 694 – 697

2. Gunderov D., Lukyanov A., Prokofiev E., Kilmametov A., Pushin V., Valiev R. // Materials Science and Engineering A. 2009. V.503. P. 75–77.

3. Waitz T., Antretterb T., Fischerb F.D., Simhad N.K., Karnthale H.P. // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2007 v. 55 pp 419–444.

4. Глезер А.М., Блинова Е.Н., Поздняков В.А. // Изв. РАН, сер. физ. 2002. Т. 66. С. 1263-1275.

ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ СПЛАВА V-4Ti-4Cr

И.А. Дитенберг [1, 2], А.Н. Тюменцев [1, 2], А.В. Корзников [3]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, ditenberg_i@mail.ru*

[2]*Томский государственный университет, г. Томск,*

[3]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа*

Проведено электронномикроскопическое исследование эволюции дефектной субструктуры сплава V-4Ti-4Cr в процессе его больших пластических деформаций кручением на наковальнях Бриджмена. В процессе сравнительного исследования микроструктуры образцов в зависимости от степени пластической деформации (е), с использованием метода изучения различных сечений, были выявлены типы дефектной субструктуры и соответствующие им этапы деформации: I ($e \leq 3$), II ($e \approx 3$-6) и III ($e > 6$), механизмы пластической деформации и переориентации кристаллической решетки.

При значениях деформации $e \leq 3$ обнаружено формирование субмикрозерен размерами десятые доли микрона с внутризеренной структурой с высокой (до 30 град/мкм) кривизной кристаллической решетки и границами с переменными векторами разориентации, моделируемыми зернограничными скоплениями частичных дисклинаций. Установлено, что важную роль в формировании этого состояния играет дислокационно-дисклинационный механизм переориентации кристаллической решетки, включающий формирование субструктур с высокой избыточной плотностью дислокаций одного знака и их последующие коллективные перестройки в локализованные границы разориентации.

В интервале деформации $e \approx 3$-6 внутри указанных выше субмикрозерен наблюдается формирование дипольных и мультипольных субструктур наномасштабного (менее 10 нм) уровня с малоугловыми непрерывными и дискретными разориентировками и высокими значениями градиентов ориентации кристаллической решетки. Показано, что формирование таких субструктур может быть связано с активизацией квазивязкого (потоками неравновесных точечных дефектов в полях высоких градиентов локальных внутренних напряжений) механизма деформации и переориентации кристаллической решетки, обеспечивающего возможность формирования и распространения диполей частичных дисклинаций наномасштабного уровня.

Увеличение степени деформации до $e \geq 3$-6 приводит к образованию мезополос деформации, представляющих собой пачки нанополос шириной от нескольких до нескольких десятков нанометров с дипольным характером разориентировок, которые распространяются в некристаллографических направлениях, формируя ярко выраженные вихревые структуры. Сделано предположение, что эти особенности связаны с развитием коллективных эффектов в дисклинационной субструктуре, приводящих к групповому движению нанодиполей частичных дисклинаций.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-00809-а и Федерального Агентства РФ по образованию ГК № П2544. Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe75Cr10B15

В.С. Покатилов[1], Т.Г. Дмитриева[1], Н.Б.Дьяконова[2]

[1]Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), г. Москва,
[2] Государственный научный центр ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, г. Москва, pokatilov@mirea.ru, tanya_dmitrieva@inbox.ru

В настоящее время получение и исследование новых металлических ферромагнитных аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа является одним из наиболее интересных и важных направлений современной физики конденсированного состояния. Создание таких нанокристаллических сплавов и использование их свойств невозможно без детального понимания процессов, происходящих при кристаллизации аморфных сплавов. В настоящее время имеется много работ, посвященных свойствам, структурным и фазовым превращениям в аморфных сплавах при температуре выше и ниже кристаллизации, однако детального исследования состава локальных фаз не проводилось. В литературе авторы не обнаружили работ, посвященных возможности формирования нанокристаллических фаз при отжиге аморфных сплавов Fe-B-Cr и изучению физических свойств этих фаз.

Целью данной работы является исследование условий формирования наночастиц при нагреве аморфного сплава $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ и изучение локальной атомной и магнитной структуры фаз, которые возникают при кристаллизации. Образцы сплава $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ отжигались в диапазоне температур 400-623°C в течении 5 минут в атмосфере чистого аргона и затем закаливались в воде. Структурное состояние образцов исследовалось рентгенографически. Было обнаружено, что начиная с температуры 450°C (температуры кристаллизации) выделялись наночастицы размером ~30нм фазы α-Fe в аморфной матрице, обогащенные хромом. При температуре выше 473°C сплав содержал наночастицы α-Fe и кристаллическую фазу Fe_3B. Обнаружено, что намагниченность насыщения, измеренная при комнатной температуре в полях до 10кЭ, с ростом температуры отжига увеличивалась почти в 5 раз. Исследование локальной атомной и магнитной структуры сплавов $Fe_{75}Cr_{10}B_{15}$ проводилось методом эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe. Было показано, что распределение сверхтонких полей P(H) содержит три разрешенных состояния атомов железа в фазе α-Fe(Cr) с ближним порядком**,** аналогичным ближнему порядку атомов железа в твердом растворе α-Fe+Cr, содержащими в первой координационной сфере 8Fe+0Cr, 7Fe+1Cr и 6Fe+2Cr. Было оценено содержание хрома в наночастицах α-Fe, полученных при температуре отжига 450°C, и оно составляло 8 ат.%. Увеличение температуры отжига приводит к существенному изменению спектров, а также к увеличению доли площади F_α (от общей площади F спектра) от наночастиц α-Fe(Cr). Так, например, после отжига при температуре 450°C объемная доля площади F_α от наночастиц α-Fe составляла 5±2%, а после отжига при температуре 473°C F_α= 64±2%.

УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ СТАЛИ Х18Н10Т ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАГРЕВА

В.Ф. Терентьев[1,а], С.В. Добаткин[1,б].Д.В Просвирнин[1], О.В. Рыбальченко[1], Г.И. Рааб[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

[2]Институт физики перспективных материалов при НИЧ УГАТУ, г. Уфа

а)fatig@ mail.ru; б)dobatkin@ imet.ac.ru

Заготовки из стали Х18Н10Т (0,07С;17,3Cr;9,2Ni;0,2Cu; 0,7Ti, 0,Si; 1,4Mn;0,003S; 0,003P, вес. %) диаметром 22 мм выдерживали при температуре 1050^0С (1 час) и охлаждали на воздухе (исходное состояние) (серия 1) и затем подвергали РКУП (4 прохода при Т=20^oС). После РКУП структура стали состояла из 55% аустенита и 45% мартенсита (серия 2). Часть заготовок после РКУП были подвергнуты нагреву при 500^0С (1 час) (серия 3) и нагреву при 500^0С (20 час) (серия 4). Структура после РКУ прессования представляет собой ориентированную зеренно-субзеренную структуру с размером структурных элементов 100–250 нм. При нагреве на 500^oС ориентированность структуры значительно уменьшается и доля субмикронных зерен размером 150-250 нм увеличивается.

Усталостные испытания проводили в условиях повторного растяжения с минимальным напряжением цикла 30МПа на 10 - тонной сервогидравлической машине Инстрон 8801 с частотой нагружения 30 – 40Гц. Были получены следующие механические свойства при статическом растяжении: а) исходное состояние (серия 1): предел прочности 560МПа, предел текучести 228МПа, относительное удлинение 84,0%; б) после РКУП (серия 2): предел прочности 1138 МПа, предел текучести 1000МПа, относительное удлинение 12,7%; Нагрев после РКУП (образцы серий 3 и 4) приводит к незначительному снижению прочностных характеристик, не приводя к снижению пластичности. Таким образом, после РКУП предел прочности возрастает в два раза по сравнению с исходным состоянием, однако резко падает пластичность. Кривые усталости исследованных серий образцов представлены на рис.

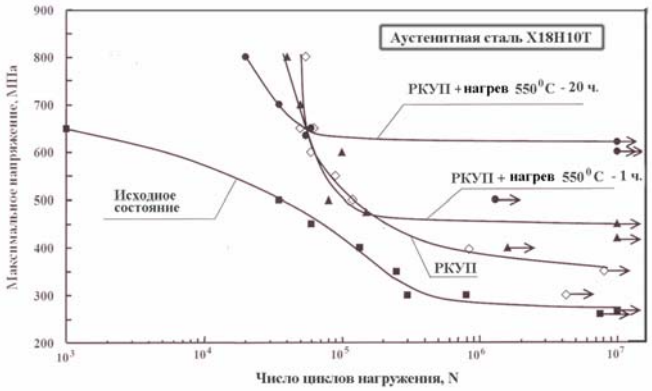


Рис. Кривые усталости образцов из стали Х18Н10Т

Из рисунка видно, что долговечность стали Х18Н10Т после РКУП в интервале напряжений от 350 до 800 МПа значительно превышает долговечность аустенитной стали в исходном состоянии. Предел выносливости на базе 9.10^6 циклов также выше у стали с субмикрокристаллической структурой после РКУП и составляет 320МПа, т.е. увеличивается по сравнению с исходным состоянием (серия 1) на 100МПа. Последующий после РКУП нагрев привел к дополнительному значительному повышению уровня предела выносливости: 465МПа для образцов серии 3 и 620МПа для образцов серии 4. Такое поведение, по - видимому, частично связано с увеличением в структуре стали более пластичной аустенитной составляющей после нагрева при незначительном снижении уровня прочностных характеристик.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х18Н10Т ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ИНТЕРВАЛЕ Т=20-500°С

С.В. Добаткин[1,3], Р.З. Валиев[2], Л.М. Капуткина[3], М.Н. Панкова[4], О.В. Рыбальченко[1], М.М. Абрамова[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва*

[2]*Уфимский государственный авиационный технический университет, г.Уфа*

[3]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва,*

[4]*Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва*

Изучены закономерности формирования структуры в аустенитной стали 08Х18Н10Т при кручении под гидростатическим давлением (КГД) 6 ГПа при комнатной температуре. Средний размер структурных элементов при истинной степени деформации 6,4 (9 оборотов) составил 62 нм. Рентгеноструктурный анализ аустенитной стали 08Х18Н10Т выявил протекание мартенситных $\gamma\rightarrow\alpha$ и $\gamma\rightarrow\varepsilon\rightarrow\alpha$ превращений в ходе интенсивной пластической деформации при комнатной температуре. В конечной структуре обнаружено ~ 60 % α - мартенсита, ~35% аустенита и ~ 5 % ε -мартенсита. Таким образом, можно говорить уже о двухфазной аустенито - мартенситной стали.

При нагреве нанокристаллической стали 08Х18Н10Т после КГД исходный размер зерна 62 нм мало меняется вплоть до температуры 400°С, при 500°С немного увеличивается до 250 нм, а интенсивный рост начинается с 600°С. Это соответствует изменению объемной доли фазовых составляющих при нагреве.

Электронномикроскопический анализ стали 08Х18Н10Т после КГД с Р=6 ГПа при температурах 300 и 500°С выявил формирование нано- и субмикрокристаллической структуры со средним размером структурных элементов 87 и 123 нм, соответственно. Рентгеноструктурный количественный фазовый анализ выявил наличие только аустенитной фазы в стали 08Х18Н10Т.

Были определены механические свойства на микрообразцах. КГД значительно увеличивает прочностные характеристики стали 08Х18Н10Т: предел текучести повышается почти в 6 раз, а предел прочности - в 3 раза. Предел текучести максимален при КГД Т=300°С и составляет 1740 МПа. Минимальное значение предела текучести - 1640 МПа при δ=10% зафиксировано при температуре деформации 500°С.

Таким образом, показано, что для получения нано-и субмикрокристаллической структуры и повышенных прочностных свойств стали 08Х18Н10Т в полностью аустенитном состоянии, интенсивную деформацию необходимо проводить в интервале температур 300-500°С.

МЕХАНИЗМЫ СТАТИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА Ni-20%Cr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Н.Р. Дудова, А.Э. Плотникова

Белгородский государственный университет, г. Белгород
dudova@bsu.edu.ru, alexandra_plot@mail.ru

Как известно, процессы рекристаллизации в интенсивно деформированных материалах отличаются от обычной рекристаллизации. Как было показано ранее, наноструктурные материалы после интенсивной пластической деформации (ИПД) демонстрируют устойчивость к первичной рекристаллизации или прерывистому росту зерен при отжиге, в них протекает так называемая непрерывная рекристаллизация. Одним из установленных условий протекания непрерывной рекристаллизации является наличие однородной деформированной структуры с большой долей высокоугловых границ.

В данной работе исследовалось влияние степени ИПД на характеристики структуры после отжига при T=500°C, 1 ч сплава Ni-20%Cr, подвергнутого различным степеням пластической деформации методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением.

Полученные результаты исследования микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии и оценка движущих сил для роста зерен показали, что на характер поведения деформированной микроструктуры при отжиге влияет соотношение движущих сил для роста зерен, обусловленных накопленными дислокациями (P_1) и зернограничной энергией (P_2).

Так, в сплаве, деформированном до небольших степеней $\varepsilon<3$, доминирует движущая сила, связанная с плотностью дислокаций ($P_1>P_2$), что обусловливает протекание при отжиге классической прерывистой рекристаллизации, т.е. появление отдельных зародышей и их рост, которые приводят к формированию частично рекристаллизованной структуры (d~1,5 мкм). После высоких степеней деформации $\varepsilon\geq6$ присутствует большая доля (~0,8) нанокристаллитов (d=50 нм), которые играют роль зародышей непрерывной рекристаллизации. Движущая сила, обусловленная высокой зернограничной энергией, в этом случае является определяющей ($P_2>P_1$) для развития непрерывного роста зерен, что обеспечивает формирование однородной нанокристаллической структуры (d=60 нм). Переход от прерывистой к непрерывной рекристаллизации происходит постепенно с ростом степени предварительной деформации. В сплаве после ИПД до степеней в промежуточном интервале ~3-6, когда вклад от обеих движущих сил равнозначен ($P_1=P_2$), в процессе отжига параллельно происходят процессы как образования и роста отдельных зародышей, так и нормального роста нанокристаллитов, что приводит к формированию структуры с бимодальным распределением размера зерен (так, d1=100 нм и d2=400 нм после $\varepsilon=4$).

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № 16.740.11.0323).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДОСТИ ОБЪЕМНОГО ЗАТВЕРДЕВШЕГО РАСПЛАВА НИТРИДА ТИТАНА ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

А.А. Евдокимов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, kraamis@gmail.com

В работах [1-3] была показана возможность синтеза нанодисперсных материалов на основе нитрида титана, побочным продуктом процесса были крупные куски затвердевшего расплава.

С целью косвенного подтверждения того, что крупные куски материала, полученного в атмосфере азота, состоят из высокотвердых нитридных фаз, были проведены исследования их физико-механических свойств. Исследования проведены методом нанотвердометрии по Виккерсу. На каждом образце выполнялось 5-7 индентирований при максимальной нагрузке на индентор Pm=300mN. Нагрузка линейно увеличивалась до максимума со скоростью 5 mN/c и с такой же скоростью снижалась.

Из приведенных данных видно, что материал кусков золотистого цвета обладает высокой микротвердостью, в среднем сравнимой с микротвердостью природного корунда и может быть отнесен к сверхтвердым материалам. Наиболее вероятным является то, что крупные куски состоят из нитрида титана (по крайней мере, поверхностный слой) микротвердость которого составляет ~20 ГПа.

При исследовании физико-механических свойств было проведено 7 индентирований для статистики. Из них видно, что даже самый низкий уровень твердости Hv и H сопоставим с микротвердостью стандартных объемных твердых сплавов Т15К6. Из сравнения данных этих таблиц видно, что полученный нами объемный материал обладает не только более высокой твердостью, но и отличается значительно меньшим уровнем значений модуля Юнга. Это свидетельствует о относительно высокой пластичности материала. Обусловлено это может быть лишь его субмикронной микроструктурой, в отличие от крупнозернистой структуры стандартных твердосплавов Т15К6.

Кроме того видно, что разброс характеристик полученного нами материала значительно меньше, чем у твердосплавных элементов.

Это вызвано случайным попаданием индентора, либо в нанотрещину, либо в нанопористую область. На кривой нагружения это отмечено горизонтальными участками, то есть увеличением углубления индентора при постоянной нагрузке без последующего восстановления.

Литература

1. Сивков А.А., Найден Е.П., Герасимов Д.Ю. Прямой динамический синтез нанодисперсного нитрида титана в высокоскоростной импульсной струе электроразрядной плазмы // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5. – С. 33-39

2. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Пак А.Я., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. - 2009, - № 2(18). – с. 38-43

3. А.А. Евдокимов, А.Я. Пак, Д.Ю. Герасимов. Получение порошкообразного нитрида титана в гиперскоростной плазменной струе. // Труды Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2009». Томск, 8-11 сентября 2009 г., с. 272-275.

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ ДЛИННОМЕРНЫЕ ЗАГОТОВКИ ИЗ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ

Е.В. Евстратов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, evev@imet.ac.ru

Значительный интерес к объемным нанокристаллическим материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства сильно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Особенности структуры нанокристаллических материалов определяются методами их получения и оказывают существенное влияние на их свойства. С уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности, наблюдается изменение физических свойств.

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используют методы компактирования при комнатной температуре, с возможным последующим спеканием, спекание под давлением, экструзию, плазмо-активированное спекание. Перспективным способом получения объемных наноматериалов является метод газовой экструзии. Метод газовой экструзии заключается в том, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием через фильеру в условиях высокого гидростатического давления инертным газом при высокой температуре. Применение локальности нагрева обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации позволяет управлять параметрами обработки - давлением, температурой и скоростью деформации. При локальном нагреве обрабатываемый участок материала быстро проходит зону нагрева, что важно при обработке наноматериалов, когда необходимо не допустить роста зёрен во время нагрева и деформации.

Для изготовления компакта был использован нанопорошок никеля со средним размером частиц порошка 72 нм. Прессовки из нанопорошка массой 25 г, полученные методом гидростатического прессования и имеющие плотность 60% от теоретической плотности чистого никеля, обрабатывали по режиму: нагрев до 500°C за 4 ч, выдержка в течение 2 ч при 500°C, нагрев до 700°C за 2 ч и охлаждение с печью. Процесс термической обработки проводили в потоке водорода 90 л/ч, охлаждение - в потоке аргона 60 л/ч. Плотность прессовок после термической обработки (спекания) составляет 94 % от теоретической плотности чистого никеля.

После экструзии получали образцы в виде проволоки диаметром 2 мм. Исследуемый образец был экструдирован при температуре 910 ^{o}C и давлении 400±10 МПа. Плотность исследованного образца после экструзии составила 98.7 % от теоретической плотности чистого никеля.

Материал имел следующие механические свойства: предел текучести $\sigma_{0.2}$ = 293 МПа, предел прочности σ_B = 500 МПа, относительное удлинение δ = 33%. Методом растровой электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов исследована зеренная структура образца, полученного консолидацией нанопорошка никеля методом газовой экструзии. Обнаружено, что образец имеет текстурированную мелкозернистую структуру с преимущественными продольными ориентациями зерен. Размер зерен составляет типично несколько микрон, а внутри них имеются двойники. При испытании на растяжение такой экструдированный материал показывает вязкое разрушение с мелкодисперсным ямочным характером поверхности излома.

ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Р.З. Валиев, Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, Г.И. Рааб, И.П. Семенова

Институт физики перспективных материалов и Наноцентр Уфимского государственного авиационного технического университета, г. Уфа

rzvaliev@mail.rb.ru

В последние годы разработка объемных наноструктурных металлических материалов становится одним из наиболее актуальных направлений современного материаловедения. Создание наноструктур в металлах и сплавах открывает путь для получения необычных свойств, весьма привлекательных для инновационных применений [1,2]. Особое внимание в этой теме привлекает использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД), поскольку это открывает возможности разработки технологий получения объемных полуфабрикатов из наноструктурных материалов в виде прутков, тонких фольг, проволоки для различных конкретных применений. В настоящее время здесь происходит переход от лабораторных методов ИПД, таких, как кручение под давлением, равноканально - угловое прессование (РКУП) и других, к созданию опытно - промышленных ИПД - технологий, основанных на непрерывных процессах, например, РКУП - Конформ. В докладе детально рассмотрены эти новые тенденции в развитии методов получения объемных наноматериалов.

Большой прогресс был получен в последние годы также в разработке физических принципов повышения свойств наноматериалов. Как известно, наноструктурные металлы и сплавы, обладая очень высокой прочностью, часто демонстрируют ограниченную пластичность и даже могут быть хрупкими, что препятствует их широкому использованию в качестве конструкционных материалов.

В докладе показано, что, используя принципы зернограничной инженерии [3], т.е. создавая преимущественно большеугловые границы зерен с неравновесной структурой или формируя зернограничные сегрегации и выделения, удается обеспечить в наноматериалах уникальное сочетание высокой прочности и пластичности и, как результат, получить материалы с высокой усталостной прочностью, долговечностью, повышенной ударной вязкостью. Представлены примеры успешной реализации этих принципов повышения свойств для ряда промышленных сплавов на основе алюминия, титана и малоуглеродистых сталей.

В докладе также рассмотрены первые опытные изделия для инновационных применений в технике и медицине, и обсуждены пути коммерциализации этих разработок.

Литература:

1. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007, 398 с.

2. *Valiev R.Z., Zehetbauer M., Estrin Yu., Hoppel H.W., Ivanisenko Yu., Hahn H., Wilde G., Roven H.J., Sauvage X. and Langdon T.G.* The innovation potential of bulk nanostructured materials // Advanced Engineering Materials, vol. 9 №7, p. 527 (2007).

3. Валиев Р.З., Еникеев Н.А., Мурашкин М.Ю., Александров С.Е., Гольдштейн Р.В. Сверхпрочность ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией // Доклады Академии Наук, т. 432, №6, с. 757 (2010).

ОСТАТОЧНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ФАЙНМЕТАХ И ПОПЕРЕЧНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Н.В. Ершов[1*], Н.В. Дмитриева[1], В.И. Федоров[2], В.А. Лукшина[1], Ю.П. Черненков[2], А.П. Потапов[1]

[1]*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,*
[2]*Петербургский институт ядерной физики РАН, г. Гатчина,*
**nershov@imp.uran.ru*

В быстро закаленной ленте сплава $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ (Finemet) при отжиге и охлаждении под действием растягивающей нагрузки (ТМехО), приложенной вдоль ленты, формируется состояние с поперечной магнитной анизотропией. В этом состоянии намагниченность нанокристаллов преимущественно ориентируется в направлениях, поперечных оси приложения нагрузки при ТМехО. Петля магнитного гистерезиса приобретает наклонную линейную форму с постоянным значением магнитной восприимчивости в широком интервале намагничивающего поля. Величина константы индуцированной магнитной анизотропии (ИМА) зависит от величины нагрузки при ТМехО, может достигать 7000 Дж/м^3 и не изменяется после часовых отжигов без внешних воздействий вплоть до 450°С. Исследования структуры сплавов файнмет методом рентгеновской дифракции показали, что после ТМехО в кристаллической решетке нанокристаллов Fe-Si имеются остаточные деформации тетрагонального характера. Вдоль ленты и направления приложения нагрузки межплоскостные расстояния увеличены, а в поперечном направлении – уменьшены. Относительная величина остаточной деформации достигает 1% в направлении <100>, константа ИМА – 4000 Дж/м^3. Поскольку известно, что $Fe_{1-x}Si_x$ кристаллы при $x > 0.12$ характеризуются поперечным Виллари эффектом, то экспериментально зафиксированные остаточные деформации, по-видимому, являются причиной появления поперечной магнитной анизотропии в файнмете. Стабильность деформированного состояния нанокристаллов обеспечивается за счет жесткости окружающей их аморфной матрицы. Поэтому ожидается, что релаксация остаточных деформаций при отжиге будет сопровождаться понижением величины константы ИМА.

Методом рентгеновской дифракции в геометрии на просвет определялась величина остаточной деформации в образцах файнмета после релаксационного отжига продолжительностью от 1/3 до 8 часов при температурах 500-600°С. Относительные изменения межплоскостных расстояний для двух плоскостей (200) и (310) сравнивались с данными измерений магнитных свойств, в частности с величиной релаксации константы магнитной анизотропии. Показано, что при отжиге при температуре нанокристаллизации 500-540°С происходит снижение величины остаточных деформаций, которое сопровождается релаксацией анизотропии магнитных свойств, проявляющееся в уменьшении константы поперечной магнитной анизотропии. Относительное изменение межплоскостных расстояний, определенных по положениям нескольких пиков в рентгенограммах, зарегистрированных при продольном и поперечном сканировании, линейно коррелирует с величиной константы магнитной анизотропии.

Работа поддержана РФФИ, проект 10-02-00435.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОМ ТИТАНЕ В ХОДЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ 400°С

С.В. Жеребцов, Е.А. Кудрявцев, С.А. Костюченко, Г.А. Салищев

Белгородский государственный университет, г. Белгород

Механическое поведение и эволюция микроструктуры технически чистого титана изучалась в ходе последовательного сжатия призматических образцов по трем ортогональным направлениям (также известная как “abc” деформация) на $\varepsilon \approx 0.5$ при температуре 400°С и скорости 10-3с-1. После каждой осадки боковые поверхности обрезались для возврата образцу призматической формы.

Общая кривая S-Σε, составленная из деформационных кривых каждого из этапов, показывает интенсивное упрочнение с последующим выходом на стадию устойчивого течения при деформации $\Sigma\varepsilon \approx 2$. Интересно, что вид кривой S-Σε хорошо коррелирует с изменение плотности дислокации в структуре материала, что позволяет предполагать развитие процессов возврата/рекристаллизации после степени деформации $\Sigma\varepsilon = 2$.

Эволюция микроструктуры на первых этапах деформации связана с двойникованием и локальной сдвиговой деформацией, которые формируют полосчатую микроструктуру. Взаимодействие двойников и полос сдвига существенно измельчает микроструктуру, однако структура при этом весьма неоднородна. Дальнейшая деформация (вторая осадка после поворота образца на угол 90°) приводит к увеличению доли измельченной структуры за счет: 1) трансформации специальных двойниковых границ в произвольные и 2) образования новых высокоугловых границ деформационного происхождения (фрагментации). Кроме того, в структуре на фоне довольно высокой плотности дислокаций наблюдаются мелкие глобулярные зерна почти свободные от дислокаций и с совершенными границами, что указывает на протекание динамической рекристаллизации. После общей деформации $\Sigma\varepsilon = 6.2$ формируется однородная зеренно-субзеренная микроструктура со средним размером зерен/субзерен 200 нм.

Таким образом, наблюдается работа различных механизмов формирования УМЗ структуры в титане. На начальных стадиях появление новых высокоугловых границ внутри исходных зерен связано преимущественно с двойникованием. Увеличение степени деформации приводит к активизации процессов фрагментации и дальнейшему измельчению структуры. При этом в наиболее деформированных участках интенсифицируются процессы динамической рекристаллизации/возврата, трансформирующие фрагменты в зерна, но, в то же время, подавляющие фрагментацию. Необходимо отметить важную роль изменения направления деформации в формировании структуры. Повороты приводят к активизации различных систем скольжения и/или двойникования, тем самым обеспечивая взаимодействие (пересечение) двойников и границ деформационного происхождения, а также повышая однородность пластической деформации.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СОВМЕЩЕННОЙ С ВОЛОЧЕНИЕМ

Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, А.В. Завдовеев

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
г. Донецк ,Украина
avzavdoveev@gmail.com

Известно, что применение интенсивных пластических деформаций (ИПД) позволяет получать высокую пластичность материалов при сохранении высокой прочности за счет формирования нано- и субмикрокристаллической структуры [1-3]. В настоящее время под ИПД понимаются обработки с применения сдвиговых деформаций способствующие формированию сильно измельченных разориентированных зерен [1]. В работе предложен новый метод интенсивной пластической деформации – прокатка со сдвигом (ПС-технология) характеризующаяся объемным напряженным состоянием. Данный метод реализован в массовом производстве и позволяет получать материалы без анизотропии структуры и свойств в продольном и поперечном сечениях. Материалы, полученные прокаткой со сдвигом, обладают повышенным ресурсом пластичности вследствие формирования мелкозернистой структуры с высокоугловыми границами зерен и сниженной плотностью дислокаций в теле зерна [2].

В работе исследовано наследственное влияние структуры катанки, изготовленной по ПС-технологии, на физико - механические свойства и структуру проволоки в сравнении с традиционной технологией ОАО «Миттал стил Кривой Рог» (СТ-технологией). Целью работы было получение катанки с оптимальным соотношением прочность-пластичность и изготовление проволоки из нее со сниженными энергозатратами.

Для исследований отбирали образцы из конструкционных малоуглеродистых сталей. После горячей прокатки проводили холодное волочение. Результаты механических испытаний образцов (катанки и проволоки) показали, что ПС-образцы имеют при высоком уровне пластичности заметно большие значения временного сопротивления разрыва, чем СТ-образцы. Показано, что в отличие от СТ-технологии, ПС-технология обеспечивает (при развитой деформации, e>1) рост плотности по мере прохождения маршрута технологии волочения и более интенсивное уменьшения размеров зерна.

Таким образом повышенная пластичность катанки, полученной по ПС-технологии, в процессе волочения в проволоку показала возможность исключить промежуточный смягчающий отжиг, и обеспечила высокую технологичность обработки.

1.Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Наука-Физматлит, 2007. - 416 с.

2.Dobatkin S.V. Nano- and submicrocrystalline steels processed by severe plastic deformation. // FTVD. 18. 4. 2008, 36-51pp.

3.Пашинская Е.Г. Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации. Монография. - Донецк: Вебер. - 2009.-352с.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХСТАЛЕЙ 10Г2ФТ И 06МБФ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ

Г.Г. Захарова[1], Е.Г. Астафурова[1], М.С. Тукеева[1], Е.В. Найденкин[1], Г.И. Рааб[2], С.В. Добаткин[3]

[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, galinazg@yandex.ru*

[2]*Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа*

[3]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва*

Исследовали влияние равноканального углового прессования (РКУП) и последующих высокотемпературных отжигов на механические свойства при растяжении и структуру низкоуглеродистых сталей 10Г2ФТ (Fe-1.12Mn-0.08V-0.07Ti-0.1C, мас. %) в исходно мартенситном состоянии (закалка от 1180°С в воду) и 06МБФ (Fe-1Mo-0,1V-0,1Nb-0,06C) (закалка от 920°С-30мин. в воду и отпуск 670°С-1ч.). РКУП проводили по режиму B_C, угол сопряжения между каналами Ф=120°, 4 прохода при Т=400°С для стали 10Г2ФТ, 6 проходов при Т=300°С для стали 06МБФ.

РКУП приводит к формированию субмикрокристаллической (СМК) структуры с размером структурных элементов ~300 нм в обеих сталях. Наблюдается увеличение микротвердости сталей после РКУП (Таблица). Высокие значения микротвердости и СМК структура сохраняются при отжигах вплоть до 500°С. Выше этой температуры механические свойства падают, что свидетельствует о начале действия рекристаллизационных процессов. Эти данные подтверждаются результатами электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований микроструктуры исследуемых сталей.

Таблица. Влияние обработки на механические свойства сталей 10Г2ФТ и 06МБФ

	H_μ, ГПа	
	10Г2ФТ	06МБФ
исходное сост.	3,7	2,8
РКУП	3,9	3,3
РКУП + отжиг 400°С	–	3,3
РКУП + отжиг 500°С	3,4	3,0
РКУП + отжиг 600°С	2,5	2,8

В работе обсуждаются механизмы фрагментации структуры при РКУП и вклад дисперсионного твердения в высокопрочное состояние и высокую термостабильность СМК сталей 10Г2ФТ и 06МБФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместной программы ДААД и Министерства образования и науки РФ «Михаил Ломоносов II» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» для аспирантов 2009-2013г. (ГК №П151 от 15.04.2010, ГК № 14.740.11.0707 от 12.10.2010).

МИКРОСТРУКТУРА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO

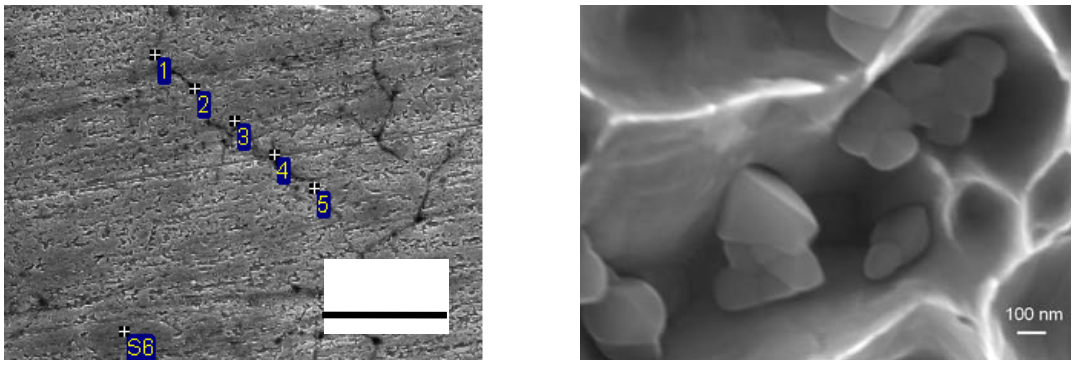
Г.М. Зеер, Ю.И. Гордеев, Е.Г. Зеленкова, А.К. Абкарян, А.В. Суровцев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск,
g-zeer@mail.ru

Основная технологическая проблема создания качественных электроконтактных материалов – достижение максимально возможной однородности в распределении фаз в объеме и их максимальной дисперсности, поэтому возникает необходимость исследования их микроструктуры методами сканирующей электронной микроскопии.

Медные электроконтакные материалы были изготовлены методами порошковой металлургии, содержащие в качестве дугогасящего компонента нанопорошки ZnO со средним размером 6 нм, дисперносноупрочняющей фазы – порошок Cu, плакированный TiN. Введение частиц Cu-TiN, имеющих более твердый поверхностный слой, повышает прочность и позволяет снизить коммутационный износ в условиях длительного включения контактов. Использование наночастиц ZnO в сочетании с медью, плакированной токопроводящим и износостойким слоем, позволяет предотвратить окисление и перегрев электроконтактов в условиях длительного включения.

Электронномикроскопические исследования образцов проведены в лаборатории электронной микроскопии ЦКП СФУ. Анализ микроструктуры образцов электроконтакных материалов показал равномерное распределение частиц ZnO и Cu-TiN по границам зерен Cu (рис. 1, а), что подтверждается определенным методом энергодисперсионного микроанализа элементным составом. Спектры, полученные в точках 1, 2, 4, 5 показали наличие Cu, Ti, N, а спектры 3, 6 – Zn и O. Средний размер частиц ZnO составляет 200 нм (рис. 1, б).



а *б*

Рис. 1. СЭМ электроконтактного материала состава Cu-ZnO-CuTiN: а – микроструктура и спектры энергодисперсионного микроанализа, б – поверхность разрушения

Таким образом, полученные электроконтактные материалы имеют микроструктуру с равномерным распределением упрочняющей и дугогасящей фаз, что способствует повышению физико-механических и эксплуатационных свойств контактов.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

А.О. Зотова, Е.Л. Матюшева, И.В. Теплухина

ЦНИИ КМ "Прометей", г. Санкт-Петербург,
alex_zotova@mail.ru, matusheva_el@mail.ru

Изменение служебных свойств жаропрочных сталей для высокотемпературных узлов теплоэнергетического оборудования определяется не только характером взаимодействия дислокаций и других несовершенств кристаллического строения, плотностью и равномерностью их распределения, изменяющихся в процессе эксплуатации под воздействием температуры и напряжений, но и структурными превращениями, происходящими во времени.

Основной вопрос, который должен быть решен при разработке работоспособных легирующих композиций жаропрочных сталей мартенситного класса – это обеспечение стабильности дислокационной структуры отпущенного мартенсита при ползучести. Это может быть обеспечено подавлением миграции малоугловых и большеугловых границ зерен, а также переползания дислокаций.

Исследования, проведенные в последние годы, показали особую важность размерных факторов микроструктуры для повышения служебных характеристик конструкционных материалов, в том числе для обеспечения стабильности характеристик длительной прочности жаропрочных материалов при высоких температурах эксплуатации.

Определяющую роль в обеспечении стабильности характеристик сталей, работающих в течение особо большого срока службы, играют процессы закрепления дислокаций мелкодисперсными выделениями избыточных фаз из комплекснолегированного твердого раствора, а также подавление коагуляции вторичных фаз на большеугловых границах, так как вероятность зарождения пор деформационного происхождения на крупных частицах, расположенных по границам зерен, почти в 100 раз выше, чем на обычных межзеренных границах.

Формирование в конструкционном материале наноразмерной саморегулирующейся структуры, имея в виду неразрывную связь микро-, мезо- и макроуровней, позволит с высокой вероятностью добиться синергетического эффекта. Это открывает новые возможности для получения металлических материалов с повышенным комплексом свойств, высокой стабильностью основных служебных характеристик, что позволит обеспечить отсутствие преждевременных разрушений изделий. Особенно актуально это для материалов, работающих в экстремальных условиях длительное время.

В докладе представлены принципы разработки жаропрочных материалов нового поколения, обеспечивающие механизм наноразмерного саморегулирования структуры в процессе эксплуатации и, как следствие, низкий темп снижения характеристик длительной прочности и работоспособность материала при суперсверхкритических параметрах пара в течение времени до 200 000 ч. На опытных составах экспериментально подтверждена возможность получения требуемых характеристик длительной прочности при условии обеспечения закрепления дислокаций мелкодисперсными наноразмерными выделениями типа MX.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ

Е.В. Зрякина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» г. Москва, zryakinaelena@yandex.ru

В большинстве случаев причиной выхода из строя машин и механизмов является износ трущихся сопряжений. В процессе износа происходит разрушение поверхностного слоя как компактных, так и порошковых материалов. Многокомпонентное диффузионное насыщение порошковых сталей позволяет создавать на их поверхностях многофункциональные покрытия с повышенными износостойкостью, коррозионной стойкостью, усталостной долговечностью. Получаемый диффузионный слой имеет сложную гетерогенную структуру и повышенную твердость по сравнению с основой.

Образцы изготовляли по двум технологическим схемам:

1. Прессование + диффузионное многокомпонентное насыщение
2. Прессование + ГШ + диффузионное многокомпонентное насыщение

Диффузионное многокомпонентное насыщение проводилось расплаве солей с индукционным нагревом следующего состава:

20 % $AlCl_3$ + 20 % NaCl + 20 % $BaCl_2$ + 40 % [ФХ001А+ФМн90+ФВ50У04]

Температура диффузионного многокомпонентного насыщения варьировалась в пределах 900-1250 ^{o}C. Время насыщения от 10 мин до 60 мин., скорость нагрева 50 до 300 град/сек.

Технологические параметры – время, скорость нагрева, температура оказывают существенное влияние на толщину и структуру получаемых диффузионных слоев. Была проведена оптимизация режимов многокомпонентного диффузионного насыщения.

После проведения диффузионного многокомпонентного насыщения образцы были подвергнуты комплексному трибологическому испытанию по схеме “стержень - диск”, испытаниям на коррозионную стойкость - в 20% растворе азотной кислоты, 20% растворе соляной кислоты, 20% растворе серной кислоты, 30 % растворе NaOH и морской воде, а также испытаниям на усталостную долговечность.

По сравнению с порошковыми сталями без насыщения и литой сталью 45, порошковые стали с многофункциональными диффузионными покрытиями показали, что их износостойкость возросла в 3 раза, коррозионная стойкость в 5 раз, усталостная долговечность в 2 раза.

Работа выполнена под руководством доцента Еремеевой Ж.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

О.А. Когтенкова, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, А.А. Мазилкин

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка,
koololga@issp.ac.ru

Современные технологии требуют разработки новых материалов с заданными физическими свойствами. Сплавы на основе алюминия среди этих материалов являются одними из наиболее перспективных с точки зрения широкого технологического применения. Поэтому изучение фазовых превращений в алюминиевых сплавах продиктовано как задачами фундаментального, так и прикладного характера. Подробное исследование фазовых переходов на границах зерен было начато сравнительно недавно. В результате этих исследований на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии (коноды), описывающие свойства поликристалла с границами раздела. Такие зернограничные линии на фазовых диаграммах необходимо принимать во внимание – особенно при исследовании свойств материалов с нанокристаллическим размером зерен, поскольку объемная доля границ зерен и тройных стыков существенно возрастает. И в этом случае традиционные фазовые диаграммы не годятся для объяснения формирующейся структуры и особенностей физических свойств поликристаллов.

Помимо зернограничных фазовых переходов смачивания, происходящих в двухфазной области $S + L$ фазовых диаграмм, существуют зернограничные фазовые переходы в однофазной области, где в объеме может существовать только твердая фаза S, а на границе зерен может скачком образоваться слой конечной толщины, состоящий из жидкой (или жидкоподобной фазы), которая неустойчива в объеме.

В работе [1] было показано, что в сплавах на основе алюминия под линией объемного солидуса наблюдается резкое увеличение пластичности материала (на 1000 %). Это явление было названо высокоскоростной сверхпластичностью. Мы впервые предположили, что явление высокоскоростной сверхпластичности можно объяснить существованием равновесного зернограничного жидкоподобного слоя на границах зерен вблизи от линии объемного солидуса. Существование данного слоя между линиями объемного и зернограничного солидусов в сплавах Al–Zn подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии и высокоразрешающей электронной микроскопии.

Исследования проводились на образцах с различным размером зерен. Согласно полученным данным по калориметрии и результатам структурных исследований границ зерен, была построена линия зернограничного солидуса на фазовой диаграмме для системы Al–Zn, которая проходит на 10–15 ºC ниже линии объемного солидуса.

1.Takayama Y., Tozawa T., Kato H. Superplasticity and thickness of liquid phase in the vicinity of soliduse temperature in a 7475 aluminum alloy // Acta Mater. – 1999. – V. 47. – P. 1263.

НОВАЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ТРАНСРОТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ

В.Ю. Колосов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
г. Екатеринбург, Vladimir.Kolosov@usu.ru

К настоящему времени структура аморфного состояния представляется недостаточно ясной. Ранее методами просвечивающей электронной микроскопии нами обнаружено необычное структурное состояние с сильным (до ~200 град/мкм) внутренним искривлением плоскостей кристаллической решётки недислокационного характера [1]. Застройку решетки при формировании такого “трансротационного” [2] микрокристалла/зерна можно описать трансляцией элементарной ячейки сопровождаемой её небольшим, но закономерным и постоянно накапливающимся поворотом. Необычные микроструктуры различной геометрии искривления обнаружены для веществ разной химической природы в тонких (10-100нм) аморфных плёнках синтезированных разнообразными методами и закристаллизованных при различных условиях [2]. Формирование таких структур для ряда веществ наблюдалось, исследовалось непосредственно в процессе роста кристаллов (в колонне электронного микроскопа), in situ, имеются примеры видеозаписей. В некоторых случаях дополнительные исследования необычной трансротационной структуры проводились с помощью микроскопии высокого разрешения и атомно-силовой микроскопии. Трансротационную структуру можно трактовать и как необычную дефектность и как необычное состояние конденсированного состояния, реализуемого в тонких слоях при переходе из неравновесного аморфного состояния. Предложена математическая модель, описывающая соответствующее атомное упорядочение на основе аппарата конформных отображений.

На основе накопленных экспериментальных результатов предлагается новая гипотетическая модель аморфного состояния, основу которой вместо обычных зёрен (известной микрокристаллической модели) составляют внутренне искривлённые "трансротационные" нанокристаллиты, рис. 1.

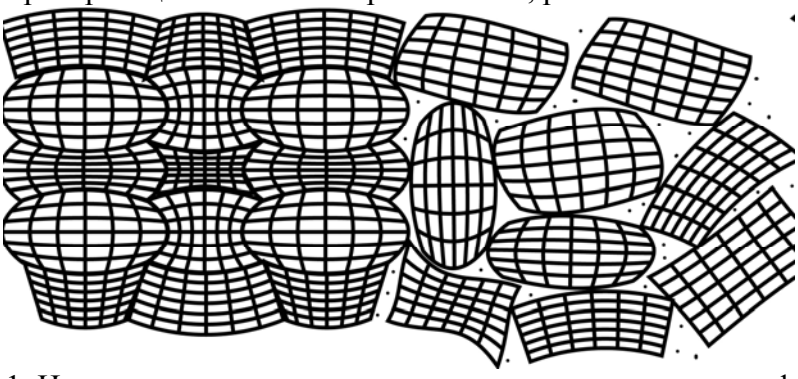


Рис. 1. Нанокристаллическая трансротационная модель аморфного состояния. Представлены 2 различающихся (справа и слева) схематичных варианта.

[1] Bolotov I.E., Kolosov V.Yu, Kozhin A.V., Phys. stat. sol. V. 72, 645-654 (1982)

[2] Kolosov V. Yu. and Thölen A. R., Acta Mat. **48**, 1829 (2000).

Работа поддержана целевыми программами Минобрнауки.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Н.В. КОПЦЕВА[1], И.Л. ЯКОВЛЕВА[2], Ю.Ю. ЕФИМОВА[1], Д.А. МИХОЛЕНКО[1]

[1]Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск,
[2] Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
koptsev2002@mail.ru

В настоящее время, несмотря на достаточно большое число публикаций по тематике, связанной с исследованием структуры и свойств объемных ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, процессы и механизмы, обуславливающие свойства такого класса широко используемых материалов, как стали, остаются мало изученными. Перспективы практического использования сталей с УМЗ структурой требует более полных сведений, как об их механических свойствах, так и о механизмах формирования их структуры и свойств.

В работе выполнено электронно-микроскопическое исследование структурных особенностей и механических свойств углеродистых конструкционных сталей, формирующихся в процессе равноканального углового прессования (РКУП). С использованием системы Thixomet Pro с применением статистической обработки данных определены количественные характеристики микроструктуры.

Установлено, что в конструкционных углеродистых сталях с содержанием 0,20-0,45 % С с пластинчатым строением перлита в исходной структуре в процессе РКУП формируется специфическая микроструктура, отличительной особенностью которой является наличие деформационных полос шириной 300-800 нм и ультрамелких зерен феррита размером от 380 до 740 нм, объемная доля которых возрастает при увеличении количества проходов. Интенсивное диспергирование ферритной составляющей, наряду с уменьшением межпластинчатого расстояния в перлите, обеспечивает увеличение прочностных характеристик в процессе РКУП и позволяет в низкоуглеродистой стали 20 получить прочностные характеристики, приближающиеся к прочностным характеристикам среднеуглеродистой стали 45. При этом при увеличении количества проходов более двух, благодаря развитию фрагментации феррита с образованием ультрамелкозернистой структуры, объемная доля которой увеличивается от прохода к проходу, возрастает ударная вязкость и сопротивление хрупкому разрушению.

Полученные результаты предполагается использовать при разработке промышленных технологий обработки указанных сталей с применением метода РКУП в качестве предварительной технологической операции, например, перед волочением проволоки различного назначения или холодной высадкой метизов.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы (регистр. номер 2.1./2014.), федеральной целевой программы (государственный контракт П983), а также при финансовой поддержке РФФИ 10-08-00405а.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ УГЛЕРОДИСТЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ, СФОРМИРОВАННОЙ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Н.В. КОПЦЕВА[1], И.Л. ЯКОВЛЕВА[2], Ю.Ю. ЕФИМОВА[1], Д.А. МИХОЛЕНКО[1]

[1] Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, г. Магнитогорск,
[2] Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
koptsev2002@mail.ru

Известно, что ультрамелкозернистые (УМЗ) структуры, полученные методами интенсивной пластической деформации, характеризуются высокой плотностью решеточных и зернограничных дислокаций, создающих поля дальнодействующих упругих напряжений, и поэтому обладают высокой запасенной энергией и являются метастабильными. Важнейшее значение для практики имеет стабильность структуры и свойств объемных наноструктурированных материалов к термическим воздействиям. Между тем в литературе очень мало сведений о влиянии нагрева на эволюцию структуры и свойства такого важнейшего класса конструкционных материалов, как углеродистые феррито-перлитные стали, подвергнутые наноструктурированию методом равноканального углового прессования (РКУП).

В работе выполнено электронно-микроскопическое исследование стабильности структуры при нагреве по различным температурно-временным режимам УМЗ стали марок 20 и 45, наноструктурированных методом РКУП. С использованием системы Thixomet Pro с применением статистической обработки данных определены количественные характеристики микроструктуры.

Установлено, что структура углеродистой конструкционной стали с содержанием углерода 0,2-0,45 %, сформированная методом РКУП в 4 прохода, при нагреве до температуры 400 оС с выдержкой до 30 мин. или до температуры 500 оС с выдержкой 5 мин. сохраняет ультрамелкозернистое строение ферритной составляющей с размерами фрагментов (зерен) 400-600 нм, высокую твердость (до 2500-2700 МПа) и прочность (σв – до 840-920 Н/мм2). При дальнейшем повышении температуры нагрева или увеличении времени выдержки начинается уменьшение прочностных характеристик (σв – до 710-790 Н/мм2) в результате протекания процессов рекристаллизации, роста зерна феррита, сфероидизации и коагуляции цементита. При этом относительное удлинение δ возрастает в 2,5-3 раза, относительное сужение ψ – в 1,3-5 раз по сравнению с деформированным состоянием и приближаются к соответствующим характеристикам стали в исходном состоянии (до РКУП).Показано, что при рекристаллизации в процессе нагрева наноструктурированных сталей 20 45 стадия зародышеобразования отсутствует, миграция границ зерен не наблюдается, механизм, очевидно, соответствует механизму рекристаллизации in sity.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы (регистр. номер 2.1./2014.), федеральной целевой программы (государственный контракт П983), а также при финансовой поддержке РФФИ 10-08-00405а.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ 30Х23К С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

А. В. Корзников[1], В.И. Аксенов[2], И.М. Миляев[3], Г.Ф. Корзникова[1]

[1]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, korznikov@imsp.da.ru*

[2]*ОАО Уфимское моторостроительное производственное объединение, aksenovvi@mail.ru, г. Уфа*

[3]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А Байкова РАН, г. Москва, imilyaev@mail.ru*

Сплав 30Х23К относится к группе магнитотвердых материалов дисперсионно-твердеющего класса. Магниты из него получают преимущественно методами литья, так как применение методов обработки давлением затруднено в связи с низкой деформационной способностью сплава, обусловленной образованием в структуре в интервале температур 700-1050°С охрупчивающей интерметаллидной σ фазы. Вместе с тем, известно, что формирование нанокристаллической структуры в металлах и сплавах путем интенсивной пластической деформации (ИПД) открывает широкие возможности в получении материалов с необычными физико-механическими свойствами, которые могут иметь использованы на практике. В частности методами ИПД можно изменить размер и морфологию интерметаллидных фаз в промышленных сплавах и за счет этого существенно повысить их пластические характеристики.

Данная работа посвящена исследованию структуры и механических свойств образцов сплава 30Х23К с различным исходным фазовым составом в различных структурных состояниях

Установлено, что в крупнозернистом состоянии пластичностью обладают образцы с однофазной структурой α твердого раствора и образцы с двухфазной $\alpha + \gamma$ структурой. Образцы сплава с $\sigma + \gamma$ и модулированной $\alpha_1 + \alpha_2$ структурами являются хрупкими и обладают невысокими прочностными характеристиками. Показано, что ИПД методом кручения под высоким давлением проводит к формированию НК структуры в сплаве 30Х23К с размером зерен порядка 50 нм. При этом происходит повышение прочности и снижение пластичности в образцах с α и $\alpha + \gamma$ структурой и повышение прочности и пластичности в $\sigma + \gamma$ и $\alpha_1 + \alpha_2$ состояниях. Обнаруженное повышение пластичности, по-видимому, связано с растворением при ИПД интерметаллидной σ-фазы и модулированной $\alpha_1 + \alpha_2$ структуры.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГЦК МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОХРОННЫХ ОТЖИГОВ

Е.А. Корзникова[1], И.А. Дитенберг[2], А.Н. Тюменцев[2]

[1]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, helenne@yandex.ru*

[2]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск*

Как известно, субмикрокристаллические (СМК) и наноструктурные (НС) материалы, полученные методами интенсивной пластической деформации (ИПД) характеризуются исключительно сложным высокодефектным структурным состоянием. Типичной особенностью таких состояний является наличие высокой плотности дефектов кристаллического строения в объёме субмикрозерен и нанозёрен, а также высоконеравновесное состояние их границ. В настоящей работе проведено исследование процессов эволюции таких структурных состояний в зависимости от условий термической активации.

Чистые ГЦК металлы – Ni, Cu и Ag, были подвергнуты ИПД кручением под давлением 4 ГПА с числом оборотов 2. Постдеформационные изохронные отжиги проводили в интервале температур 25 – 400 ^{O}C с шагом 25 ^{O}C. Измерения сопротивления выполняли при температуре жидкого гелия .

Исследование остаточного электросопротивления после изохронных отжигов позволило выделить 3 стадии на соответствующих этим материалам кривых зависимости сопротивления от температуры.

В никеле первая стадия представлена плавным снижением электросопротивления при температурах в пределах 0,2-0,23 T_m, резкое падение значений электросопротивления в интервале температур 0,23-0,3 T_m отражает вторую стадию. Третья стадия, при температуре выше 0,3 T_m, характеризуется слабым изменением величины электросопротивления.

В отличие от никеля на соответствующей кривой для медных образцов на первой стадии не наблюдается снижения электросопротивления, при этом вторая стадия начинается при температуре 0,3 T_m, а третья с 0,4 T_m. При изучении образцов Ag получен аналогичный характер изохроны электросопротивления.

Методами просвечивающей электронной микроскопии были изучены особенности микроструктуры характерные для обнаруженных стадий снижения электросопротивления. В структурном состоянии никеля соответствующем первой стадии не наблюдается видимых изменений, что, как предполагается, может быть связано с отжигом точечных дефектов в этом интервале температур. Вторая стадия характеризуется активизацией релаксационных процессов, с формированием практически бездефектных полигонов и интенсивной релаксацией неравновесных границ зерен. На третьей - развивается собирательная рекристаллизация.

Отличительной особенностью микроструктуры Cu и Ag то, что релаксация внутренних напряжений и аннигиляция точечных дефектов в этих металлах происходит уже при комнатной температуре. При этом первую стадию, так же как и в случае никеля можно связать с уменьшением внутренних напряжений и отжигом точечных дефектов, вторую – с процессами рекристаллизации, третью – с интенсивным ростом зерен.

На примере представленных ГЦК металлов обсуждается влияние энергии дефекта упаковки на кинетику накопления дефектов в процессе деформации и релаксации их при последующем термическом воздействии.

СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Cu_{80}Zr_{20}$.

А.В. Король, А.Т. Косилов, А.В. Миленин

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, avk.vrn@gmail.com

В работе методом молекулярной динамики проведена закалка сплава $Cu_{80}Zr_{20}$ из расплава. Модель сплава содержала 10^5 атомов. Взаимодействие между атомами описывалось в рамках метода погруженного атома [1]. Процедура молекулярной динамики сводилась к интегрированию уравнений движения атомов по скоростному алгоритму Верле [2] с временным шагом $\Delta t = 1{,}5\cdot10^{-15}$с. Закалка модели производилась со скоростью $6{,}67 \cdot 10^{11}$ K/c. Процедура закалки сводилась к ступенчатому понижению температуры на $\Delta T = 20$ K, поддержанию этой температуры в системе на протяжении $10^3\cdot\Delta t$ и последующему отжигу в адиабатических условиях в течение $1.9\cdot10^4\cdot\Delta t$. После каждого цикла методом статической релаксации атомы переводили в равновесные положения. Для статически релаксированных моделей рассчитывались потенциальная энергия U_0, произведение давления на объем P_0V, а также в рамках кластерного и статистико-геометрического анализа на основе построения многогранников Вороного [3] изучалась атомная структура сплава на всех этапах ее перестройки.

Зависимость потенциальной энергии U_0 и произведения давления на объем P_0V_0 а также первых производных от температуры, этих величин свидетельствует о переходе системы вблизи ~1260 K в стеклообразное состояние. На основе статистико-геометрического анализа установлено, что в процессе закалки произошло интенсивное увеличение доли атомов, находящихся в центрах координационных многогранников – икосаэдров. В результате закалки число икосаэдров, увеличилось с 4,22 % при 2300 K до 13,73 % при 0 K, а число атомов, задействованных в их построении, с 37,01 % до 74,72 % соответственно. Максимальная скорость роста числа икосаэдров приходится на $T \sim 1260$ K.

Кластерный анализ показал, что формирование металлического стекла в процессе закалки сплава $Cu_{80}Zr_{20}$ происходит путем образования перколяционного кластера. Перколяционный кластер образуется в результате политетраэдрического роста нанокластеров, представляющих собой разветвленную цепь фрактальной геометрии взаимопроникающих икосаэдров. Контакт между нанокластерами реализуется по граням икосаэдров. Размерное несоответствие атомов Cu и Zr препятствует формированию объемных трехмерных политетраэдрических конфигураций из взаимопроникающих икосаэдров, однако способствует компенсации напряжений при формировании икосаэдрических конфигураций. Объемная политетраэдрическая упаковка в этом сплаве формируется за счет контактов икосаэдров по граням в тех участках, где наличие атома Zr не позволяет формироваться взаимопроникающим связям икосаэдров.

Литература

1. M.S. Daw, M.I Baskes. Phys. Rev. B: Solid State. 29, 6443, (1984)
2. L. Verlet Phys. Rev., l59, 98 (1967)
3. N.N. Medvedev, J. Comput. Physics67, 223 (1986)

ВЛИЯНИЕ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАРГАНЦЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Л.Г. Коршунов, И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
kositsyna@imp.uran.ru

Одним из основных путей повышения прочности аустенитных сталей является дисперсионное твердение за счет выделения избыточных фаз, например, карбидов ванадия из пересыщенного γ - твердого раствора. Так, после старения сталей 80Г20Ф2 и 80Г20Ф2М2 можно получить высокие механические свойства: $\sigma_{0,2}$=1400-1500 МПа; σв=1600-1800 МПа; δ=2-5%; ψ= 4-5%; HRC=48-51. Однако старение в общем случае оказывает неоднозначное влияние на износостойкость аустенитных сталей. В работе исследовано влияние легирования карбидообразующими элементами (V, Mo) и дисперсионного твердения на структуру, эффективную прочность и износостойкость высокомарганцевых антиферромагнитных аустенитных сталей типа 80Г20.

Испытание образцов на трение и изнашивание проводили на лабораторной установке (по схеме палец-пластина и палец-диск) в условиях сухого трения скольжения и со смазкой при скоростях скольжения 0,05- 4,3 м/с и удельных давлениях 1, 2, 4, 6, 8 МПа в паре со сталью Х12М твердостью 62 ед.HRC. Испытания на абразивное изнашивание происходило по закрепленному абразиву (шлифовальной бумаге) при нагрузке 49 Н. Испытания выполняли при комнатной температуре в воздушной среде.

Показано, что старение сталей 80Г20Ф2, 80Г20М2 и 80Г20Ф2М2 на максимальную твердость оказывает, существенное положительное влияние на параметры эффективной прочности ($H_п$, τ) поверхностного слоя и, соответственно, на сопротивление сталей различным видам изнашивания (абразивное, адгезионное, при граничном трении). Наибольшее положительное влияние старения на износостойкость (увеличение в 3,5-4,5 раза) наблюдается при адгезионном виде изнашивании анализируемых сталей.

В ванадийсодержащих сталях 80Г20Ф2 и 80Г20Ф2М2 при старении наблюдается гомогенное матричное выделение дисперсных частиц карбида VC в объеме зерна размером ~3 нм, плотностью $3x10^{16}$ $см^{-3}$. Присутствуют и первичные не растворившиеся при нагреве под закалку карбиды VC по границам зерен и в теле зерна. Для стареющих молибденсодержащих сталей характерно выделение крупных (200-400 нм) карбидов Me_6C по границам зерен и более мелких (10 нм) карбидов Mo_2C- на дислокациях. Низкой плотностью выделения карбидов Mo_2C и Me_6C объясняется весьма незначительный прирост твердости стали 80Г20М2 после старения. Различия в химическом составе, а также в морфологии выделившихся карбидных частиц, имеющие место у сталей 80Г20Ф2, 80Г20М2, 80Г20Ф2М2, не оказывает влияния на трибологические свойства (интенсивность изнашивания, коэффициент трения) анализируемых сталей. Присутствие в структуре закаленных сталей 80Г20Ф2, 80Г20М2 и 80Г20Ф2М2 крупных частиц первичных карбидов снижает эффективную прочность и сопротивление изнашиванию по сравнению со сталью 80Г20, что связно с уменьшением содержания углерода в аустените вследствие его частичного связывания в карбиды.

В процессе трения в поверхностном слое толщиной до 10мкм во всех исследованных сталей формируются нанокристаллические структуры аустенита с размером зерна 20 – 60 нм, обладающие высокой эффективной прочностью и износостойкостью. Происходит деформационные растворение карбидных частиц в условиях интенсивной ротационной пластической деформации, и эффективное закрепление многочисленных дислокаций атмосферами с атомами углерода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 10-03-00113 и 10-02-90408-Укр) и Президиума УрО РАН (проекты № 10-2-12-БЯ, 09-П2-1036).

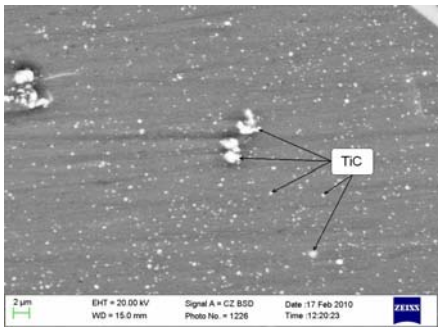
ЛИГАТУРА Al-Ti-C С СУБМИКРОННОЙ И НАНОРАЗМЕРНОЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗУЮЩЕЙ ФАЗОЙ TiC

Э.А. Попова, П.В. Котенков, А.В. Долматов, Э.А. Пастухов

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, p.kotenkoff@mail.ru

Преимущества измельчения структуры зерна литых алюминиевых слитков не вызывают сомнения и заключаются в улучшении их литейных и механических характеристик, уменьшении пористости, улучшении обрабатываемости поверхности. Обычно это достигается добавками модифицирующих лигатур. Наиболее распространенной лигатурой в течение многих лет была лигатура Al-Ti-B, которая состоит из растворимых частиц Al_3Ti, нерастворимых TiB_2 и некоторого содержания титана и бора в твердом растворе алюминия. Частицы TiB_2, как выявлено, имеют тенденцию к агломерации, что снижает качество модифицируемых сплавов и приводит к ряду других проблем, которые почти полностью решаются использованием лигатуры Al-Ti-C, содержащей растворимые частицы Al_3Ti и нерастворимые TiC. Последние имеют структуру кубической решетки NaCl, сходную с гранецентрированной кубической структурой α-Al, благодаря чему создаются кристаллографически благоприятные условия для зарождения алюминия.

Получают лигатуру Al-Ti-C различными способами, в основе которых лежит синтез карбида титана в расплаве алюминия. Например, СВС–процесс, алюмотермический, роторный (футеровка ротора из графита) процессы. В настоящей работе для получения лигатуры Al-Ti-C использован разработанный в ИМЕТ УрО РАН метод воздействия на расплавы низкочастотными колебаниями (НЧК), которые передаются через графитовый поршень-излучатель, в результате чего происходит интенсивное перемешивание расплава с возникновением бародинамического эффекта. Воздействие НЧК на расплавы промышленных лигатур Al-3Ti показало, что титан, обладающий высокой карбидообразующей способностью, в течение 10-15 мин при 1200-1300°C весь связывается в карбиды, которые имеют тенденцию к образованию конгломератов и не разрушаются при переплавах. Как показал опыт получения лигатурных сплавов Al-Ti-C с разным содержанием зародышеобразующих фаз, наноразмерные и субмикронные частицы фазы TiC, равномерно распределенные в алюминиевой матрице, образуются в течение 1-2 минут обработки НЧК при 1200°C (см. рисунок). Именно они, а также остаточное содержание титана, вызывающего значительное концентрационное переохлаждение, способствуют зарождению активных центров кристаллизации и образованию мелкозернистой структуры модифицируемого сплава. Так, в результате модифицирования лигатурой Al-2.7Ti-0.2C технического алюминия (на 0,15% Ti) транскристаллитная столбчатая структура сменилась на мелкозернистую (55 мкм), тогда как при введении такого же количества промышленной лигатуры Al-3Ti по периферии слитка сохранялись столбчатые кристаллы, а в центре слитка зерна имели размеры от 200 до 800 мкм.



Работа выполнена при частичной поддержке Проекта, выполняемого в рамках Соглашений о сотрудничестве УрО РАН с ВСМПО.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Е.А. Кудрявцев, С.В. Жеребцов, Г.А. Салищев

Белгородский государственный университет, г. Белгород

Формирование в двухфазных титановых сплавах наноструктурного состояния позволяет не только существенно повысить их прочностные характеристики, но и понизить температуру проявления сверхпластичности. Анализ литературных данных показывает, что в зависимости от композиции сплава снижение температуры проявления сверхпластичности возможно на 250-300°С. Между тем систематические исследования низкотемпературной сверхпластичности при таких критически низких температурах практически отсутствуют. Целью данной работы являлось изучение механического поведения и эволюции микроструктуры двухфазного титанового сплава ВТ6 при деформации в условиях низкотемпературной сверхпластичности при 550°С.

Для получения сверхпластичности в сплаве при критически низкой температуре 550°С были изготовлены наноструктурные образцы со средним размером зерна 140 нм. Подготовка структуры образцов производилась в несколько этапов. На первом этапе образцы были подвергнуты предварительной закалке в воду из β-области для фиксации в них мартенситной структуры. На втором этапе производилась многократная всесторонняя деформация в изотермических условиях в интервале температур 700-500°С. На третьем этапе образцы подвергались листовой прокатке при температуре 475°С. В полученных образцах оценивались коэффициент скоростной чувствительности, относительное удлинение и напряжение течения. После проведения механических испытаний в образцах была изучена и эволюция микроструктуры.

По результатам механических испытаний при скорости деформации 2×10-4 с-1 в образцах было зафиксировано значение относительного удлинения в 1010%. Вместе с тем, даже при высоких скоростях деформации, 2×10-3 с-1 было достигнуто относительное удлинение в 640%. Таким образом, сплав демонстрирует необычайно высокие значения пластичности при весьма низкой температуре деформации. Области максимальных значений относительного удлинения соответствовало максимальное значение коэффициента m, которое равнялось 0,5. Отмечен значительный рост зерен в области максимальных величин пластичности. Так, средний размер зерна после деформации на 200% при 550оС и скорости 1х10-4 с-1 составил 300 нм. Высокая плотность дислокаций, присущая исходному состоянию сплава, существенно снижается после сверхпластической деформации. Данные показывают, что механическое поведение и эволюция микроструктуры в основном подобны наблюдаемым при высокотемпературной сверхпластичности.

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Cu-14%Fe

А.В. Кузнецов[1], Н.Д. Степанов[1], Г.А. Салищев[1], В.И. Панцирный[2], Н.Е. Хлебова[2]

[1]Белгородский государственный университет, г. Белгород,
[2]ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара», г. Москва

В последние годы для устройств, где реализуются высокие механические напряжения, а также работающих в условиях многократных перегибов был разработан новый класс электротехнических материалов – микрокомпозиционные сплавы на основе меди. В частности, несомненный практический интерес представляют составы на основе системы Cu-Fe. Пластической деформацией в таких материалах удается сформировать структуру с наноразмерным уровнем дисперсности частиц железа, а часто – и структурных элементов медной матрицы. Однако обработка таких микрокомпозитов прокаткой является весьма малоизученным процессом. Вопросы эволюции структуры при деформации, влияния прокатки на свойства остаются во многом не исследованными.

В настоящей работе исследуется микрокомпозиционный сплав Cu-14%Fe, полученный вакуумной индукционной плавкой и подвергнутый прокатке с разными степенями при комнатной температуре. Показано, что в результате обработки формируется структура с наноразмерным уровнем дисперсности.

В ходе прокатки происходит расплющивание частиц железа, которые вытягиваются как вдоль, так и поперек направления прокатки. Анализируется уменьшение толщины этих пластин с увеличением степени деформации. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выявили наличие очень тонких пластин железа (толщиной 20-30 нм) после прокатки с e>6. При этом фрагменты/волокна медной матрицы тоже уменьшаются, достигая размеров 50-80 нм. Однако даже после больших степеней деформации в структуре сохраняются отдельные пластины толщиной порядка микрометра.

Свойства материала практически не меняются при прокатке до e=5,5 и составляют предел прочности ~700 МПа и пластичность 6-8%. Прокатка со степенью более 6 приводит к существенному упрочнению сплава. Предел прочности возрастает до 869 МПа и 993 МПа для e=6,2 и 6,6 соответственно. Такое упрочнение сопровождается падением пластичности до уровня около 2%. Микротвердость от 133 HV в исходном состоянии повышается до 248 HV при прокатке с e=6,6. Анализируется изменение электропроводности при пластической деформации. Показано, что даже после прокатки с высокими степенями электропроводность остается на уровне 40% от электропроводности чистой меди, более того, последующий отжиг позволяет повысить этот параметр, например, при выдержке при 400°C электропроводность возрастает до55% при прочности 750 МПа.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ γ´ - ФАЗЫ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ, ЛЕГИРОВАННОМ РЕНИЕМ

В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, М.С. Хадыев, И.П. Конакова

ООО «ТУРБОМЕТ», г. Екатеринбург,
turbomet@e1.ru, turbomet@mail.ustu.ru

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), предназначенные для монокристаллических лопаток газовых турбин, являются многокомпонентными двухфазными системами, структура которых состоит из неупорядоченного никелевого γ - твердого раствора и высокодисперсных выделений γ´ -фазы на основе упорядоченного интерметаллида Ni_3Al. Эта фаза образуется при распаде матричного γ-твердого раствора в процессе охлаждения, когда температура становиться ниже температуры полного растворения γ´-фазы в γ-твердом растворе.

После термической обработки объемная доля γ´-фазы достигает 60 - 70%, частицы фазы имеют кубовидную форму размером 0,3 - 0,5 мкм, равномерно распределены в матрице γ-твердого раствора, образуя квазипериодическую трехмерную макрорешетку разделенную прослойками γ -твердого раствора толщиной ~ 0,05 мкм. Обе фазовые составляющие ЖНС имеют изоморфные ГЦК кристаллические решетки, но различаются периодами кристаллических решеток, модулями упругости и другими физико-механическими свойствами, определяемыми химическим составом фаз.

В работе представлены результаты исследования наноструктурных частиц γ´ - фазы Ni_3Al в монокристаллическом сплаве ЖС36-ВИ [001] после высокотемпературных выдержек и охлаждении.

В процессе длительных выдержек в интервале температур 1050 – 1300°С первичная γ´ -фаза сплава ЖС36-ВИ [001] теряет свою кубойдную огранку, происходит ее сращивание и рост размера. При этом в γ´ -фазе значительно возрастает концентрация Al, Ti, Nb и резко уменьшается содержание тугоплавких элементов W, Re, Mo, Cr. При высокотемпературных выдержках происходит также рост прослоек γ - фазы и изменение ее химического состава.

При охлаждении после высокотемпературных выдержек в прослойках γ –фазы образуется ультрамелкодисперсная смесь фаз ($\gamma + \gamma'_н$). Мелкие частицы $\gamma'_н$ имеют размеры 20 - 60 нм, а прослойки γ –фазы между частицами $\gamma'_н$ имеют толщину порядка 5 - 10нм и также относятся к наноразмерным.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены фазовые переходы в сплаве ЖС36-ВИ [001] с наноструктурными частицами γ´ - фазе.

Таким образом частицы $\gamma'_н$ – фазы заполняют каналы γ –фазы в ($\gamma + \gamma'$) структуре сплава и обеспечивают сохранение высокой прочности (ползучести) при высоких температурах.

ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ И ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Е.А. Денисова[1], Л.А. Кузовникова[2], Р.С. Исхаков[1], А.А. Лепешев[3], А.А. Кузовников[3]

1 Институт физики СО РАН, г. Красноярск,
2 Красноярский институт железнодорожного транспорта Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Красноярск
3 Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, rauf@iph.krasn.ru

Исследование наноструктурированных материалов в настоящее время представляет значительный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Получение объемных наноструктурированных материалов, сохраняющих набор специальных физических свойств наночастиц, позволит существенно расширить их область применения. Целью работы является исследование возможности формирования объемных наноструктурированных материалов из сплавов на основе кобальта методами динамического компактирования и плазменного напыления.

В качестве прекурсоров для компактирования были использованы порошки сплава Co1-XPX (в кристаллическом и аморфном состоянии), полученные методом химического осаждения (5<X<15). Структура исходных порошков и компактов исследовалась методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.Как известно, факторами, определяющими химические и физические свойства наноструктурированных материалов, являются размеры структурных блоков и их пространственное распределение по объему композита. Данные характеристики были определены методом корреляционной магнитометрии, позволяющим из кривых приближения намагниченности к насыщению MS(H) в наномагнетиках определять размер элемента их микромагнитной структуры (размер стохастического домена), величину эффективной анизотропии в этом элементе и величину элемента наноструктуры (размер наночастиц) и ее локальную анизотропию, а также пространственную размерность системы обменно-связанных ферромагнитных наночастиц. Экспериментальные зависимости $\Delta M/M_S(H)$ для всех исследуемых образцов характеризуются кроссовером кривых от $\Delta M \sim H^{-2}$ к $\Delta M \sim H^{-1/2}$. Это свидетельствует о том, что в объемных образцах, полученных динамическим компактированием и плазменным напылением, сплав CoP находится в наноструктурированном состоянии. Использование магнитоструктурных и магнитофазовых методов наряду с традиционными дифракционными методами позволило получить дополнительную информацию о процессах, происходящих с материалом в процессе динамического компактирования и плазменного напыления. Определены технологические режимы компактирования, позволяющие сохранять исходные магнитные свойства материалов.

Проведен сравнительный анализ структурных и фундаментальных магнитных характеристик (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, поле локальной анизотропии), интегральных магнитных характеристик (коэрцитивная сила, ширина линии ферромагнитного резонанса) объемных сплавов, полученных динамическим компактированием и плазменным напылением.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА АУКСЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г. Москва,
lisovenk@ipmnet.ru

Линейная упругость изотропных материалов полностью определяется двумя постоянными коэффициентами. Положительная определенность квадратичной формы энергии деформации накладывает на них ограничения. Модуль Юнга должен быть положительным, а коэффициент Пуассона может меняться в пределах $-1 \le \nu \le 1/2$. Для большинства изотропных материалов оказывается $\nu > 0$. В случае анизотропных веществ количество определяющих упругих модулей возрастает. Коэффициент Пуассона зависит по величине и знаку от ориентации растягиваемого образца, и общие термодинамические ограничения на него оказываются отсутствующими.

В работе проанализирована одноосная деформация кристаллов различных систем с отрицательными значениями коэффициентов Пуассона, именуемы в литературе ауксетиками. Анализ на основе обширного материала по экспериментальным значениям упругих постоянных различных кристаллов, приведенного в энциклопедическом справочнике Landolt-Börnstein. Конкуренция анизотропии структур и ориентации образцов приводит к зависимости модуля Юнга и коэффициента Пуассона от углов ориентации. При ограничении случаем одного углового параметра выявлено более 100 ауксетиков среди кристаллов кубической, гексагональной, шестиконстантных ромбоэдрической и тетрагональной, орторомбической систем и определен характер их угловой зависимости. Обнаружено более 50 кубических ауксетиков. Предложена классификация кубических ауксетиков. Для таких широко применяемых кристаллов как медь Cu, кальций Ca, калий K, цинк Zn, литий Li, натрий Na, свинец Pb, мышьяк As и т.д. обнаружена отрицательность коэффициента Пуассона.

Анизотропные кристаллы в широких угловых диапазонах ориентации могут иметь большие положительные и существенно отрицательные значения коэффициентов Пуассона. Положительные могут часто выходить за рамки известного для изотропных материалов ограничения, +1/2. Коэффициенты Пуассона, меньшие нижней границы для изотропных материалов -1, были обнаружены для двух кристаллов моноклинной системы – CsH_2PO_4 ($\nu_{min} = -1.41$) и $LaNbO_4$ ($\nu_{min} = -1.14$).

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21.

НЕУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ TiNi С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ПОСЛЕ ТЁПЛОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.И. Лотков, В.Н. Гришков, А.А. Батурин, Д.Ю. Жапова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) приводит к существенному измельчению микроструктуры и изменению неупругих свойств в сплавах на основе TiNi, однако влияние теплой ИПД на неупругие свойства данных сплавов изучено недостаточно.

В данной работе исследовано влияние предельной деформации, γmax, заданной образцам кручением в изотермических условиях (295К), на закономерности проявления сверхэластичности и эффекта памяти формы (ЭПФ) в сплаве Ti49.2Ni50.8(ат.%) с крупнозернистой микроструктурой (средний размер зерен, ‹d›, 43 мкм) и образцах сплава с микроструктурой, полученной в результате многопроходной прокатки в ручьевых вальцах при ступенчатом понижении температуры (873К, 773К и 723К) и финального отжига при 723К (1ч). Установлено, что микроструктура, возникающая при прокатке, в основном состоит из ультрамелкозернистой (УМЗ) (100нм-1мкм) и нанозерна с размерами от 20 до 100 нм.

Сверхэластичность определяли в изотермических (295К) циклах «нагружение – разгрузка». Величина ЭПФ равна возврату деформации при нагреве черех интервал мартенситного превращения (МП) разгруженных образцов. Пластическая деформация принималась равной остаточной деформации после завершения формовосстановления при нагреве. При охлаждении и нагреве ненагруженные образцы испытывают последовательность МП B2↔R↔B19′ (независимо от размера зерен). Температуры появления R фазы, TR, начала и завершения МП R→B19′, МН и МК, обратного МП B19′→R, АН и АК равны, соответственно, 305К, 268К, 248К, 266К, 292К для крупнозернистых образцов и 316К, 281К, 253К, 288К, 314К для образцов после прокатки. При 295К образцы находились в стадии формирования мартенситной R фазы.

Установлено, что отличие неупругого поведения крупнозернистых и УМЗ образцов наиболее ярко проявляется при γmax ≤ 11%. В крупнозернистых образцах при этом доминирует сверхэластичность, а в УМЗ образцах – ЭПФ. Независимо размера зерен сплава при γmax > 11% доминирует ЭПФ, а суммарная неупругая деформация $\gamma^{\Sigma}_{НУ}$ имеет максимальное значение при γmax 28-30%. При этом максимальная величина $\gamma^{\Sigma}_{НУ}$ достигает 18%, что на ~80% превосходит кристаллографический ресурс неупругой деформации в сплавах на основе TiNi.

В работе обсуждаются возможные факторы, обусловливающие проявление большого ресурса неупругой деформации в этих сплавах.

Работа поддержана проектом СО РАН III.20.2.2. и Программой президиума РАН (проект №7.2.).

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВАХ ТИПА $Sm(Co,M)_{5.0-8.5}$

А.А. Лукин

ООО «Научно-производственный комплекс «Магниты и магнитные системы»,г.Москва, aleksandrlukin@rambler.ru

Известно, что высококоэрцитивному состоянию в сплавах типа $Sm(Co_{ост.}Fe_{0.1-0.2}Cu_{0.06-0.12}Zr_{0.02-0..4})_z$ (z = 6.8-8.5) соответствует наногетерогенная структура: ромбические ячейки (структурный тип Th_2Zn_{17}), соосные и когерентные им границы (структурный тип $CaCu_5$) и пластинчатая фаза (структурный тип Gd_2Co_7). Средний размер этих фаз составляет, соответственно, 70-100 нм, 15-25 нм и 3-5 нм. При этом после термообработки при 675К наблюдается градиент меди в границах ячеек (максимальное содержание в центральной части этой фазы). В настоящее время нет единого представления о механизме перемагничивания в этих материалах [1-2].

В данной работе предпринята попытка выяснения природы центров задержки доменных границ, в том числе методами магнитного структурного анализа, на более широкой группе сплавов, включающей в себя соединения типа $(Sm,R)(Co,Cu,M)_5$, R-Gd, Pr, M– Ni, Al, Si, Be, Ga. Показано, что при относительно незначительном содержании меди (x < 0.4) и высокой (1075-1375К) температуре термообработки в монокристаллах типа $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ наблюдаются следующие закономерности: ${}_j\boldsymbol{H}_c \leq 800$ кА/м, относительно слабая зависимость ${}_j\boldsymbol{H}_c$ от температуры и поперечного поля, дендритная доменная структура (ДС), расщепление рентгеновских пиков, соответствующих фазе типа $CaCu_5$, слабо выраженное магнитное последействие. Напротив, при большем содержании меди (x=0.4-0.5) и низкой (575-675К) температуре термообработки - ${}_j\boldsymbol{H}_c \geq 1600$ кА/м, сильная зависимость от температуры и поперечного поля, измельченная на пределе оптического разрешения ДС, отсутствие расщепления рентгеновских пиков, соответствующих фазе типа $CaCu_5$, сильно выраженное магнитное последействие (времена релаксации составляют более 10^4с.), ступенчатая кривая намагничивания, характерная для начальной стадии метамагнитного превращения, слабо контрастные области размером 4-8 нм, обнаруживаемые [3] методом ПРЭМ высокого разрешения.

На химических составах с отклонением от стехиометрии 1-5 типа $Sm(Co,Cu,Fe)_{6.0}$, несмотря на появление дополнительной фазы типа Th_2Zn_{17} (до 30%), характерные особенности перемагничивания сохранились. Видимо, роль фазы типа «Th_2Zn_{17}» свелась лишь к увеличению намагниченности насыщения. Аналогичная картина наблюдалась и на химических составах с z=6.8-8.5.

Можно полагать, что для всей группы сплавов (z=6.8-8.5) основным механизмом перемагничивания является задержка смещения доменных границ внутри граничной (типа $CaCu_5$) фазы на наноструктурных областях, обогащенных медью, находящихся в ферро- или метамагнитном состояниях. Роль фазы типа Th_2Zn_{17} выражается в увеличении остаточной магнитной индукции при условии высоких значений поля магнитной анизотропии (не менее 6000 кА/м).

1.Глебов В. А., Лукин А. А. Нанокристаллические редкоземельные магнитотвердые материалы. М. ВНИИНМ. 2007 г. С.179.

2.Gopolan R., Hono K., Yan A. // Scripta Mat. 2009. V. 60. No.9. PP. 764-767.

3.Gabay A. M., Larson P. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. PP.1337-1341.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТНО МЯГКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ГАФНИЯ, МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ

В.А. Лукшина, Н.В. Дмитриева, А.П. Потапов

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
lukshina@imp.uran.ru

С целью получения материалов с повышенной термической стабильностью и новыми функциональными возможностями исследовались нанокристаллические сплавы: $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$, $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_7B_4Cu_1$ и $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_4Mo_2Zr_1B_4Cu_1$. Сплавы в аморфном состоянии в виде лент толщиной 20 мкм, шириной 1 мм были получены методом закалки из расплава на вращающийся барабан. Для нанокристаллизации сплавы подвергались термическим – ТО и термомеханическим – ТМехО (внешнее растягивающее напряжение, σ = 250 МПа) обработкам на воздухе в диапазоне температур 520–620°С. Изучалось влияние состава сплава и условий ТО и ТМехО на магнитные свойства сплавов, их термическую стабильность.

Из петель гистерезиса оценивались: коэрцитивная сила – H_c и отношение B_r/B_m, где Br – остаточная, а B_m – максимальная индукции для петли гистерезиса, измеренной в поле 5–10 H_c, приложенном вдоль оси ленты.

Определены оптимальные условия ТО для получения минимальных значений коэрцитивной силы (H_c) в исследованных сплавах.

Показано, что во всех трех сплавах термомеханическая обработка в рассмотренном интервале температур приводит к возникновению продольной наведенной магнитной анизотропии с направлением легкого намагничивания вдоль оси ленты. Образцы исследованных сплавов после термической и термомеханической обработок имеют различные функциональные характеристики.

Термическая стабильность магнитных свойств оценивалась по изменению магнитных свойств в процессе отжигов без внешних воздействий, следующих за ТО и ТМехО.

Установлено, что сплав $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{88}Hf_4Mo_2Zr_1B_4Cu_1$ после ТО и ТМехО при 620°С (20 мин) имеет наилучшую термическую стабильность магнитных свойств: при последующем отжиге при 620°С в течение 15 часов отношение B_r/B_m (1.0) практически не изменяется, а H_c (158 А/м) увеличивается на 12% для образцов сплава после ТМехО и отношение B_r/B_m остается равным 0.4–0.5, а H_c (79 А/м) уменьшается на 30% для образцов сплава после ТО. Следует отметить уменьшение B_m сплава на 50–60% при отжиге при 620°С в течение 15 часов. Это может ограничивать использование сплава при 620°С. Возможный вариант – использование сплава при температурах 520–550°С. Установлено, что сплав $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ после ТМехО 620°С 20 мин. показывают хорошую термическую стабильность магнитных свойств при последующем отжиге при 550°С в течение 26 часов: отношение B_r/B_m (0.92) практически не изменяется, а H_c (79 А/м) увеличивается на 20%.

Работа выполнена при частичном финансировании Президиума УрО РАН, проект № 09-Т-2-1015.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА БОРА В Fe-Ni ИНВАРАХ ПРИ СИЛЬНОЙ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.А. Шабашов[1], А.В. Литвинов[1], К.А. Ляшков[1], Н.В. Катаева[1], С.И.Новиков[1], С.Г. Титова[2]

[1]*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, litvinov@imp.uran.ru*
[2]*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург*

В настоящем исследовании изучена возможность образования твердых растворов бора в инварах Fe-Ni с использованием механического сплавления во вращающихся наковальнях Бриджмэна. Работа лежит в рамках направления анализа низкотемпературных диффузионных фазовых и структурных превращений при интенсивных внешних воздействиях, в частности, в α- и γ-сплавах железа с элементами внедрения (углеродом, азотом, кислородом, бором).

Методами мёссбауэровской спектроскопии и магнитной восприимчивости установлен рост эффективного магнитного поля на резонансном ядре железа и температуры Кюри аустенита Fe-Ni сплава инварного диапазона при механическом синтезе его с бором во вращающихся наковальнях Бриджмэна. Изменения магнитных характеристик велики и сопоставимы с влиянием углерода.

Данные рентгеноструктурного анализа, совместно с результатами по увеличению магнитных характеристик, свидетельствуют о формировании пересыщенного твердого раствора внедрения в ГЦК матрице Fe-Ni сплава с концентрацией 1…3 ат.% бора. Пересыщенный твердый раствор нестабилен и сосуществует с метастабильными боридами типа $(FeNi)_3B$. Появление метастабильных боридов проявляется в спектрах в виде квадрупольных дублетов и увеличении $\langle H \rangle$ аналогично тому, как это происходит в спектрах при формировании твердых растворов внедрения углерода и азота в аустените. Большая величина изомерного сдвига и квадрупольного расщепления образующейся фазы позволяет отнести ее к боридам типа $(FeNi)_3B$.

Электронно-микроскопическое исследование обнаруживают формирование субмикроструктуры в матрице инвара с многочисленными наноразмерными частицами боридных фаз и включений не растворившегося бора. Механический синтез пересыщенного твердого раствора бора в кристаллической матрице Fe-Ni аустенита, позволяет использовать интенсивную холодную пластическую деформацию сдвигом под высоким давлением для наноструктурирования борсодержащих сплавов.

Работа поддержана проектами РФФИ (№ 10-03-00113, 10-02-90408), МНТЦ (проект № 3074.2) и Президиума УрО РАН (проект № 10-2-12-БЯ).

СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

С.А. Малахова[1,2], И.А. Дитенберг[1,2], А.Н. Тюменцев[1,2], А.В. Корзников[3]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск,
[2]Томский государственный университет, г. Томск,
[3]Институт сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа,
malakhova_sv@rambler.ru

Представлены результаты электронномикроскопического исследования особенностей микроструктуры чистого Та (99,99 %) после кручения под давлением при комнатной температуре до различных степеней деформации (е = 3 ÷ 6,9 единиц). Исследование микроструктуры тантала проведено в сечении, перпендикулярном плоскости наковален, которое является наиболее информативным для изучения анизотропной микроструктуры, формирующейся при таком способе деформации. Для структурной аттестации применялись методики темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок, позволяющие проводить количественную аттестацию параметров зеренной и дефектной структуры.

В процессе исследования обнаружено формирование анизотропного структурного состояния: зерен с высокоугловыми границами с субмикронными размерами (100-350 нм) в направлении, перпендикулярном оси кручения, и наномасштабными (30-150 нм) в направлении, параллельном оси кручения.

Детальное исследование микроструктуры позволило выявить особенности формирования двухуровневых структурных состояний: наноразмерных (50 ÷ 200 нм) зерен с высокоугловыми границами, фрагментированых на нанокристаллы размерами от 5 до 20 нм с малоугловыми разориентировками дискретного и непрерывного типа. Кривизна кристаллической решетки в таких состояниях достигает значений от 5 до 100 град/мкм. В целом микроструктура деформированного Та характеризуется высокими градиентами кривизны кристаллической решетки и, как показали оценки, значительными градиентами локальных внутренних напряжений.

Установлено, что формирование и эволюция двухуровневых структурных состояний коррелирует с изменением уровня механических свойств (микротвердости, Hν). Значения Hν, измеренные в сечении, перпендикулярном плоскости наковален, зависят от степени деформации (количества оборотов и расстояния от оси кручения), увеличиваются от исходных значений 1,53 ГПа до 5,78 ГПа в периферийной части (край диска) после семи оборотов.

Проведено обобщение и сопоставление представленных результатов с полученными ранее данными о микроструктуре и свойствах сплавов на основе Mo-Re и V. Предполагается, что формирование двухуровневых структурных состояний не зависит от исходного вида упрочнения материалов, а связано с субструктурным типом упрочнения в процессе деформационного воздействия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-02-00809-а и Федерального Агентства РФ по образованию ГК № 14.740.11.0466. Исследования проведены на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ и Научно-образовательного и инновационного центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» БелГУ.

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КРИОПРОКАТАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ С МНОГОУРОВНЕВЫМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ

С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдиков, М.В.Маркушев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
г. Уфа, mvmark@imsp.da.ru

Методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и механических испытаний исследовали структурно-механическое поведение горячепрессованного прутка алюминиевого сплава Д16 с исходной грубоволокнистой структурой при обработке, включавшей закалку, прокатку со степенями до e~ 3.5 при температуре жидкого азота и искусственное старение.

Обнаружено, что при прокатке структура сплава оставалась волокнистой, но при этом волокна, помимо фрагментации полосами сдвига, претерпевали наноструктурирование с формированием ячеистой структуры с размером ячеек ~100-200 нм. С увеличением степени деформации размер ячеек практически не изменялся, а ПЭМ изображение субграниц становилось более четким и сопровождалось уменьшением ширины, свидетельствуя об увеличении разориентировки границ. Однако даже после e~ 3.5 контраст, характерный для неравновесных границ нанокристаллических (НК) материалов, демонстрировали лишь отдельные границы ячеек. Отмеченные структурные изменения сопровождались уменьшением размера областей когерентного рассеяния со 130 до 50 нм, а также ростом микронапряжений решетки с ~ 0.09 до 0.21%.

Установлено, что при последующем старении сплава одновременно с распадом пересыщенного твердого раствора, ведущего к выделению упрочняющих частиц, происходят возврат и непрерывная рекристаллизация, которые приводят к формированию частично рекристаллизованной НК структуры. При этом с увеличением температуры и длительности старения увеличение доли новых нанозерен сопровождается огрублением структуры матрицы, на которое накладывается огрубление продуктов распада.

Формирование развитой наноячеистой структуры сплава при криопрокатке обеспечило его высокопрочное состояние с твердостью ~180 Hv и пределами текучести и прочности при растяжении при комнатной температуре 630 и 645 МПа, соответственно, значительно превышающими их уровень после серийной упрочняющей термообработки (Т1) и нагартовки (Т1Н), и одновременно низким относительным удлинением, не превышающим 3%. Сплав с наиболее грубой НК смешанной структурой, формирующейся после старения по стандартному режиму (1900 С, 12 ч.), продемонстрировал пластичность заметно большую, чем в состоянии Т1Н при равной с ним прочности. Старение по скорректированным режимам, обеспечило еще более высокую пластичность сплава, причем сопровождавшуюся меньшим разупрочнением. В результате было зафиксировано высокопрочное состояние с уникальным сочетанием прочностных и пластических свойств, обусловленное формированием многоуровневой наноструктуры с благоприятным соотношением трех наноразмерных структурных составляющих: зерен, ячеек и выделений упрочняющей фазы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 14.740.11.0278).

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОКАТКЕ СПЛАВА ВТ6

В.Э. МЕДЕНЦОВ [1], В.В. СТОЛЯРОВ[1,2].

[1]*Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, г. Москва,*
[2]*Московский государственный индустриальный университет, г. Москва,*
medentsovve@gmail.com

Титановый двухфазный сплав ВТ6 в крупнозернистом состоянии обладает хорошими механическими свойствами - пластичностью, удельной прочностью, сопротивлением усталости. Тем не менее, их уровень недостаточен для ответственных изделий авиакосмической техники и нуждается в существенном повышении. Традиционные подходы к повышению прочности за счет легирования или термической обработки сплава не позволяют кардинально решить эту проблему. Новым направлением здесь является измельчение структуры методами интенсивной пластической деформации, в частности электропластической прокаткой (ЭПП) [1,2]. Преимуществом данного метода является интенсификация процесса холодной прокатки с помощью воздействия импульсного тока, а также возможность наноструктурирования объемных образцов [2]. Однако ЭПП труднодеформируемых сплавов, таких как сплав ВТ6, имеет ряд проблем, связанных с выбором оптимальных исходной структуры и режима ЭПП: частоты, плотности тока, скорости прокатки, количества циклов нагружения и т.д., меняя которые можно варьировать структуру и фазовый состав сплава.

В работе с помощью световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной калориметрии и измерения микротвердости изучено влияние степени деформации и температуры постдеформационного отжига на структуру, фазовый состав и микротвердость сплава ВТ6. Установлены оптимальный интервал температур постдеформационного отжига для формирования однородной ультрамелкозернистой структуры. Показано, что на разных стадиях ЭПП в зависимости от режимов ЭПП может наблюдаться как упрочнение так и разупрочнение (рис.1).

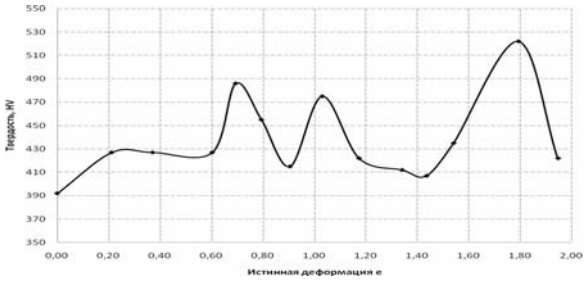


Рис.1 Влияние деформации при ЭПП на микротвердость сплава ВТ6

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. Академкнига, Москва, 2007.

2. V. Stolyarov, Trans Tech Publications, Switzerland, Materials Science Forum Vols. 633-634 (2010) pp 595-603.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Р.В. Мишнев, В.А. Дудко, Н.Р. Дудова

Белгородский государственный университет, г. Белгород
mishnev91@mail.ru, dudova@bsu.edu.ru

Жаропрочные мартенситные стали с 9-12% Cr используются при производстве паровых турбин энергоблоков. Переход на сверхкритические параметры пара (повышение температуры пара до 650°С и давления до 30 МПа) требует разработки новых жаропрочных сталей, обладающих более высоким долговременным сопротивлением ползучести при температурах 600-650°С.

В данной работе проводилось изучение структуры и механических свойств высокохромистой мартенситной стали 10Х10К3В2МФБР. Модифицированный химический состав стали был разработан на основе широко используемой стали Р92 путем добавления 3% кобальта и повышения содержания бора до 0,008%.

Сталь подвергалась закалке от Т=1060°С и отпуску при Т=770°С, 3 ч. Испытания на длительную прочность проводили до разрушения при Т=650°С и напряжениях 120-180 МПа с использованием машины рычажного типа ATS2330 на плоских образцах. Для сравнительного анализа сопротивления ползучести исследуемой стали проводили испытания также стали 10Х9В2МФБР (аналога стали Р92). Исследования микроструктуры проводили методом просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии. Идентификацию частиц вторых фаз осуществляли на основе энергодисперсионного анализа химического состава и анализа микродифракции методом ПЭМ.

Исследуемая сталь демонстрирует существенное улучшение сопротивления ползучести. Так, при Т=650°С и приложенном напряжении 140 МПа время до разрушения стали 10Х10К3В2МФБР увеличилось почти в 20 раз по сравнению со сталью аналогом Р92. Предел длительной прочности $\sigma_{10^5}^{650^o C}$ в результате модификации химического состава увеличился с 72 МПа до 99 МПа.

Микроструктурные исследования показали, что повышенная стабильность мартенситной структуры при испытании на ползучесть обеспечивается более высоким уровнем твердорастворного (влияние кобальта) и дисперсионного упрочнения. Повышенное легирование бором стали обусловливает формирование в структуре отпущенного мартенсита более устойчивых к коагуляции наноразмерных (60 нм) карбидов типа М23С6 по сравнению со сталью Р92 (размер карбидов в ней 85 нм). Бор, обнаруженный в составе некоторых карбидов, выделенных по высокоугловым границам бывших аустенитных зерен, замедляет скорость диффузии и препятствует коагуляции частиц. Дисперсионное упрочнение также обеспечивают наноразмерные (30-100 нм) карбонитриды МХ, обогащенные V и Nb, карбиды М6С, обогащенные W, которые стабилизируют дислокационную и субзеренную структуру.

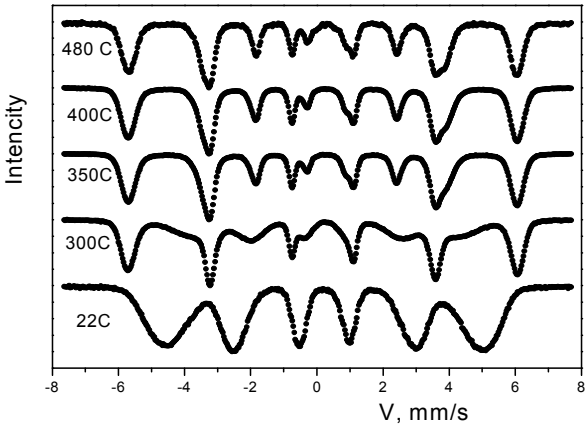
Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № П 1095).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$

О.А. Баюков[1], Л.А.Чеканова[1], И.Л. Морозов[2]

[1]*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск,*
[2]*Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

Аморфные и микрокристаллические сплавы Fe-B являются основой многих магнитомягких материалов. Несмотря на огромное количество экспериментальных работ, посвященных изучению процессов кристаллизации этих материалов, изучению их магнитных свойств, их локальная атомная структура остается малоизученной [1] [2]. Данная работа посвящена изучению трансформации структуры и магнитных свойств в результате термообработки ленты аморфного сплава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$. Аморфная лента шириной 10 mm и толщиной 30 мкм здесь исследовалась методом ферромагнитного резонанса (ФМР), методом мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), методом рентгенофазового анализа. Термообработка в течении 1 часа осуществлялась в вакуумной камере при остаточном давлении 10^{-6} мм.рт.ст. при различных температурах. Кривые ФМР и спектры ЯГР записывались при комнатной температуре. На рисунке приведены спектры ЯГР изучаемого сплава после термоотжига.



Полученные результаты, позволяют утверждать, что при выбранных режимах термообработки кристаллизация аморфного сплава осуществляется в два этапа. На первом этапе после термоотжига при $T=300^0C$ выделяется ОЦК фаза Fe-Co, характеризующаяся значением сверхтонкого поля 360 кЭ. На втором этапе кристаллизации после $T=350^0C$ кристаллизуется оставшаяся часть аморфного сплава, характеризующаяся значением сверхтонкого поля 220 кЭ.

1. В.С. Покатилов Исследование аморфных и быстро закаленных кристаллических сплавов Fe-B методом ядерного магнитного резонанса// ФТТ, 2009, том 51, вып.1

2. В.И. Болдырев, А.С. Векслер, Н.И. Носкова, А.А.. Гаврилюк, Н.Ф. Вильданов Исследование кинетики кристаллизации аморфного сплава $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$ .// ФММ , т.87, № 5, с. 83-86, 1999.

ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ АЛЮМИНИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg-Si, В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И ПОСТ-ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

М.Ю. Мурашкин[1], Е.В. Бобрук[1], А.А. Дубравина[2], В.У. Казыханов[1], Р.З. Валиев[1]

[1]Институт физики перспективных материалов, Уфимский авиационный технический университет, г. Уфа,
[2]Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва,
maxmur@mail.rb.ru, anna.dubravina@gmail.com.

На примере термически упрочняемых сплавов системы Al-Mg-Si проведены исследования особенностей старения в процессе обработки такими методами ИПД, как интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК), равноканальное угловое прессование (РКУП) и равноканальное угловое прессование в параллельных каналах (РКУП-ПК), а также после пост-деформационной термической обработки.

Использование таких методов исследования, как электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, резистометрия и пространственная атомная томография, позволило установить, что в процессе обработки ИПД, формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в алюминиевых сплавах сопровождается динамическим деформационным старением (ДДС). В зависимости от выбора условий и методов ИПД в алюминиевых сплавах отмечается зонное и/или фазовое ДДС. Причем фазовое старение может быть реализовано в процессе обработки ИПД, осуществляемой даже при комнатной температуре.

Выявлена взаимосвязь особенностей зеренного строения УМЗ сплавов с кинетикой распада твердого раствора и морфологией выделения упрочняющих фаз при пост-деформационной термической обработке – искусственном старении (ИС).

Показано, что при оптимизации режимов ИПД и ИС и, соответственно, фазового состава, в УМЗ сплавах системы Al-Mg-Si достигается сочетание повышенной прочности и пластичности.

СТРУКТУРА, ПРОЧНОСТЬ, МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МОНО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Н.И. Носкова

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург.
noskova@imp.uran.ru

Результаты исследования структуры нанокристаллических чистых металлов, сплавов и композитов позволяют считать, что нанокристаллические металлы Pd, Ni, полученные методом сублимации, имеют достаточно совершенный объем нанозерна и неравновесное состояние на границах нанозерен. Нанокристаллические металлы Mo, W, полученные методом интенсивной пластической деформации,(ИПД) имеют более «широкие» зернограничные прослойки с высокой плотностью дефектов по сравнению с ГЦК металлами... Наконец, нанокристаллические Ti, Co , полученные методом ИПД, имеют в своей структуре два сорта границ: межфазные и межзеренные, что вызывает в свою очередь наличие разной плотности дефектов в них. Спектр разориентаций нанозерен по сравнению со спектром разориентаций зерен обычного поликристалла смещен в сторону малых углов.

Работы, в которых для изучения строения нанозерен привлекался метод ВПЭМ, позволяют полагать, что кристаллическая решетка нанозерна и выделяющейся нанофазы может быть бездефектной, с дефектами и упруго напряженной. Согласно этим работам кристаллическая решетка нанозерен сплавов с внутренними упругими искажениями так же, как и в чистых металлах, наиболее искажена на границе нанозерен. Бездефектными, по-видимому, являются только нанофазы наименьшего размера (4-6 нм). Что касается межзеренных границ нанозерен и нанофаз, то они могут иметь различное строение: квазиаморфное, сильно искаженное кристаллическое или с дислокациями несоответствия, как переходный слой с иным химическим составом. Установлено, что имеется широкий спектр особенностей строения нанофаз и границ в нанофазном сплаве. Было получено, что сплав в нанокристаллическом состоянии, как правило, имеет основную фазу, определяющую физические свойства сплава, и фазы, проявляющие себя как метастабильные или сопутствующие. При этом следует учитывать изменение фазового состава, происходящего в процессе ИПД (растворение исходной фазы, возникновение новых фаз) и не одновременный переход исходных фаз в наноразмерные фазы.

На основании полученных результатов исследования методом ПЭМ «in situ» деформации и разрушения нанокристаллических чистых металлов Ni, Cu, Mo, Ti и сплавов на основе Fe ($Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$) и Al (Al+1Hf, Al+0,2Nb, Al+30Sn, Al+25Sn+15Pb, Al+5Sn+35Pb, Al+1Hf+0,2Nb+0,2Sn, Al+0,5Ce+0,5Re+0,1Zr вес.%) развита концепция изменения механизмов пластической деформации и разрушения нанокристаллических чистых металлов, твердых растворов и многофазных сплавов в зависимости от среднего размера и характера распределения по размерам нанозерна (нанофазы).

Установлено, что в зависимости от среднего размера нанозерна и наличия частиц фазы механизм деформации реализуется при среднем размере нанозерен в интервале значений от 100 до 70 нм дислокационными, в интервале - от 60 до 30 нм-дислокационно-ротационными и в интервале - <30 нм - ротационными модами деформации с включением процесса массопереноса примеси.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ И УРОВНЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Н.Н. Орлова, А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Е.А. Першина

Институт физики твердого тела, г. Черноголовка
honna@issp.ac.ru, aronin@issp.ac.ru, gea@issp.ac.ru, squarrel_red@mail.ru

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии исследовались особенности фазового состава, морфология и размер образующихся кристаллов в аморфных сплавах в зависимости от условий обработки и уровня напряжений. Напряжения создавались либо при получении аморфных сплавов, либо при их последующей обработке. Исходные образцы аморфных лент подвергались изотермическим отжигам при различных температурах, интенсивной пластической деформации, прокатке и последующему отжигу, а также кратковременным отжигам (до 1-2 мин) при различных температурах. Для оценки влияния напряжений проводилось сравнительное исследование аморфных микропроводов в стеклянной оболочке и лент близкого состава.

При исследовании микропроводов, обнаружено ускорение процесса кристаллизации в образцах, отожженных в условиях растягивающих напряжений, обусловленных стеклянной оболочкой, по сравнению с образцами, отожженными без оболочки. Методом просвечивающей электронной микроскопии проведено детальное исследование структуры микропроводов на начальной стадии кристаллизации. Обнаружено наличие полос деформации, сохраняющихся после отжига. При этом средний размер нанокристаллов для микропровода на основе Fe составил 10-15 нм.

Аналогичный эффект ускорения кристаллизации в условиях растягивающих напряжений обнаружен и в лентах. При их прокатке и последующем изотермическом отжиге на начальной стадии кристаллизации доля кристаллической фазы несколько больше, чем в образце после отжига.

Морфология и размер выделяющихся нанокристаллов зависят от условий обработки. После интенсивной пластической деформации размер нанокристаллов в сплаве на основе Fe, например, составляет около 10 нм. В этом случае кристаллическая фаза является преобладающей. При кратковременных отжигах в структуре сплава на основе Fe наблюдаются выделения как отдельных нанокристаллов размером около 30 нм, так и дендритных кристаллов размером в сотни нм.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Проекты № 09-02-00529-а, 10-02-00195-а) за финансовую поддержку.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТНОГО СПЛАВА Cu-13,8%Al-4%Ni

Ф.О. Брага[1], А.Н. Матлахов [1], Л.А. Матлахова[1], Н.А. Палий [2]

[1]*Университет Штата Рио де Жанейро, Кампос, Бразилия, anatoli@uenf.br*

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, palii@ultra.imet.ac.ru*

Сплавы системы Cu-Al-Ni на основе интерметаллида Cu_3Al проявляют эффект памяти формы (ЭПФ) в широком интервале температур от –200 до +200°С. Характеристики ЭПФ поликристаллических сплавов Cu-Al-Ni во многом зависят от метода их получения и термической обработки, которые влияют на формирование метастабильных и мартенситых фаз, величину зерна и структуру.

В настоящей работе исследовали структуру и свойства литого сплава номинального состава Cu-13,8%Al-4,0%Ni (вес.%), полученного в виде слитка с размерами 25x25x5 мм методом плазменной плавки с последующим его формованием под давлением в металлической изложнице.

Исследования состава и структуры сплава выполнены с помощью рентгеновского микроанализа (SEM/EDS), оптической микроскопии (OLYMPUS-BX41M), сканирующей электронной микроскопии (SHIMADZU-SSX550), рентгеноструктурного анализа (SHIMADZU-XRD7000) и атомно-силовой микроскопии (NANOSCOPE-3D). Термические эффекты, вызванные ОПМ, определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-Q10) при нагревании и охлаждении сплава в интервале температур от –50°С до +170°С.

Установлено, что химический состав сплава был однороден по всей поверхности слитка и близок к номинальному составу (ZAF; вес.%): 82,25%Cu-14,08%Al-3,67%Ni. Фазовый состав представлен, в основном, мартенситами β'_1 и γ'_1 и небольшим количеством высокотемпературной фазы β_1 и мартенситной промежуточной фазы R.

Микроструктура сплава характеризуется большой дисперсией размеров зерен (от 40 до 350 мкм), однако средние значения, определенные в различных участках сплава, являются близкими к 170 мкм. Большинство зерен имеют мартенситную морфологию представленную параллельными и перекрещенными ламелями, которые пересекают практически все тело зерна, причем их ориентация в соседних зернах является различной. Распределение мартенситных ламелей по ширине характеризуется ассиметричной кривой, максимум которой смещенной в область нанометрических размеров и соответствует 65 нм.

Сканирующая и атомно-силовая микроскопия, а также измерение плотности гидростатическим взвешиванием и ее оценка по химическому составу сплава показали высокую пористость сплава, в структуре которого преобладают нанопоры с эффективным размером около 100 нм.

На термических кривых выявлен эндотермический пик при первичном (134,3°С) и вторичном (132,3°С) нагреве сплава и экзотермический пик (105,3°С) при охлаждении сплава.

МЕЗОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, С.П. Яценко

Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург, pasechnik@ihim.uran.ru

Пористые материалы, характеризующиеся высокоразвитой поверхностью с большим количеством полостей или каналов, находят применение в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров, материалов для оптики, электроники, медицины. Перенос экстракционного процесса в низкоразмерную область и заключение экстрагента в микрокапсулы полимерной матрицы является перспективной новой технологией. Это позволяет сократить количество жидких и газообразных выбросов в окружающую среду, требует применения современного высокоэффективного оборудования и предполагает создание мезо- и наноразмерных частиц металлов с измененными физическими и химическими свойствами, отличными от свойств объемных материалов. С практической точки зрения наиболее интересны упорядоченные структуры с достаточно узким распределением изолированных пор по размерам, позволяющие стабилизировать частицы материала заключенного в поры, исключая их слипание в большие агрегаты.

В ИХТТ УрО РАН осуществлен синтез микрокапсул (МК), содержащих макроциклы и фосфорорганические соединения, а также их смеси, являющиеся эффективными экстрагентами редкоземельных металлов. Материалы этого типа имеют глобулярную структуру, при которой каждая индивидуальная глобула состоит из большого числа микроглобул, образующихся в процессе выделения экстрагента в отдельную фазу. Процесс формирования микрокапсул проходит через образование полимерной матрицы вокруг капель раствора экстрагента, когда вследствие температурного режима реакции кипящий растворитель удаляется во внешнюю среду, образуя каналы в полимерной матрице и поры на поверхности гранул. Размер МК и пространство между ними зависят от типа и объема используемого экстрагента, типа сополимера, степени сшивки, температурных и кинетических параметров синтеза.

В отличие от ионитов МК имеют высокоразвитую мезо- и макропористую структуру, обеспечивающую высокую скорость диффузии ионов металлов. Отсутствие химической связи экстрагента с полимером обуславливает улучшенные кинетические характеристики МК по сравнению с ионообменными смолами, производство которых достаточно трудоемко и дорого. Емкость инкапсулированных фосфорсодержащих экстрагентов в 1.5 – 2 раза больше по сравнению с жидкостной экстракцией.

Проведение синтеза при оптимальном соотношении реагентов обеспечивает и высокую обменную емкость, и достаточно хорошие механические свойства МК.

Для синтезированных микрокапсул найдены условия экстракции иттрия и скандия из сернокислой водной среды. Полученные микрокапсулированные материалы показали различную степень извлечения металлов. Возможность получения низкоразмерных частиц металлов при реэкстракционной обработке МК является направлением дальнейшего развития настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума УрО РАН и РФФИ грант № 10-03-96039-р_урал_а.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, И.Е. Пермякова

Институт металловедения и физики металлов,
Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии
им. И.П. Бардина, г. Москва, inga_perm@mail.ru

Контролируемая кристаллизация аморфного состояния – перспективный методов получения объемных нанокристаллических материалов с высокими функциональными характеристиками. В связи с этим целью работы явилось детальное экспериментальное изучение деформационного поведения аморфно-нанокристаллической структуры (изолированные нанокристаллы, равномерно распределенные в аморфной матрице), полученной контролируемым отжигом аморфных сплавов (АС).

В работе изучались зависимости микротвердости от нескольких структурных параметров (объемная доля, объемная плотность и средний размер нанокристаллов). Объекты исследования: образцы АС: $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ (сплав 1), $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ (сплав 2), $Ni_{44}Fe_{29}Co_{15}B_{10}Si_2$ (сплав 3), полученные методом спиннингования расплава и подвергнутые различным режимам вакуумного отжига.

В сплавах 2 и 3 обнаружено явление стабилизации размеров нанокристаллической γ (ГЦК)-фазы (около 20 нм) в широком интервале параметров термической обработки. Установлено, что упрочнение за счет различия упругих модулей аморфной и кристаллической фаз нельзя рассматривать как основную причину изменения прочности исследованных сплавов в аморфно - нанокристаллическом состоянии. На основании ранее проведенных экспериментальных и теоретических исследований высказано предположение, что упрочнение при кристаллизации обусловлено торможением распространяющихся в аморфной матрице сильно локализованных полос сдвига кристаллическими наночастицами по аналогии с торможением скользящих дислокаций некогерентными частицами второй фазы.

Установлено, что при постоянном размере наночастиц (d = 20 нм) в сплавах 2 и 3 зависимость микротвердости HV от объемной доли V_V или объемной плотности N_V наночастиц может быть описана зависимостью типа $HV = K(V_V)^n$, где n = 1/3. Отмечено заметное сходство между влиянием объемной плотности и объемной доли наночастиц на упрочнение в обычных двухфазных кристаллах и в изученных сплавах.

Показано, что в сплаве 1 наблюдается зависимость HV от среднего размера нанокристаллов d, аналогичная соотношению Холла-Петча (при d > 80-100 нм). При d < 70-80 нм обнаружено аномальное снижение значений HV с уменьшением d, что связано, по-видимому, с превышением толщины зоны пластической деформации в полосах сдвига, распространяющихся в аморфной матрице, над средним размером наночастиц кристаллической фазы.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ С 3% КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ

А.Э. Плотникова, Н.Р. Дудова

Белгородский государственный университет, г. Белгород
alexandra_plot@mail.ru, dudova@bsu.edu.ru

Высокохромистые мартенситные стали широко используются в качестве жаропрочных материалов для изготовления деталей теплоэнергетических установок. Необходимый уровень свойств, обеспечивающих длительную эксплуатацию мартенситных сталей, достигается за счет комплексного легирования на твердорастворное и дисперсионное упрочнение. Учитывая тенденции в разработке улучшенного состава стали, разработка новой композиции стали с повышенной жаропрочностью проводилась на базе широко используемой стали Р92 (10Х9В2МФБР) путем добавления 3% Co. В настоящее время стали с Co широко применяются только за рубежом.

Введение в сталь кобальта благоприятно влияет на сопротивление ползучести. Обнаружено существенное повышение сопротивления ползучести. Так, при испытании при T=650°C и напряжении σ=140 МПа время до разрушения увеличивается с ~100 до 1800 часов.

В данной работе проводили исследования эволюции микроструктуры стали в процессе ползучести (после степеней деформации 1; 4; 5,5 и 12%) при испытании на длительную прочность (T=650°C, σ=140 МПа). Сталь перед испытанием подвергалась закалке от T=1050°C и отпуску при T=750°C, 3 ч. Анализ микроструктуры проводился методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии. Идентификация частиц вторых фаз проводилась на основе локального химического анализа и метода микродифракции электронов.

Исследование тонкой структуры после различных степеней деформации показывает, что дисперсионное упрочнение стали обеспечивается различными наноразмерными частицами: расположенными по границам зерен и мартенситных реек карбидами M23C6 (d=90 нм) и выделяющимися в процессе деформации частицами фазы Лавеса Fe2W, а также равномерно распределенными по объему матрицы карбонитридами типа M(C,N) (d=30 нм), которые тормозят движение дислокаций. Оценка движущих сил и сил, сдерживающих миграцию границ во время деформации, показала, что значительный вклад в стабильность мартенситной структуры вносят карбиды, выделенные по границам зерен и реек, которые подавляют их миграцию и развитие полигонизации. Дополнительное легирование стали кобальтом, по-видимому, привело к повышению устойчивости карбидов против коагуляции при повышенных температурах, что обусловило повышение сопротивления ползучести экспериментальной стали 10Х9К3В2МФБР по сравнению со сталью Р92 за счет увеличения эффективности дисперсионного упрочнения.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (г/к № П 1188).

ПОВЕДЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОСЛЕ ОТЖИГОВ В ИНТЕНСИВНО ДЕФОРМИРОВАННОМ С ТОКОМ СПЛАВЕ TiNi

А.А. Потапова[1,2], В.В. Столяров[1,2]

[1]*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, ls3216@yandex.ru,*

[2]*Московский государственный индустриальный университет, г. Москва*

В работах [1,2] было показано, что электропластическая прокатка (ЭПП) приводит к повышению деформируемости, а в сочетании с постдеформационным отжигом (ПДО) – к получению наноструктурного состояния в сплавах TiNi. Однако в сплавах TiNi, обогащенных никелем, при нагреве происходят процессы выделения избыточных фаз [3], что необходимо учитывать при выборе режима ПДО.

Исследовали сплав $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ в виде горячекатаного прутка с исходным сечением ∅6.1x135 мм. ЭПП выполняли при плотности однополярного импульсного тока j = 90±5 А/мм^2, длительности импульса 80x10^{-6}с. Истинная деформация $e = \ln d_0^2 / d^2$ (d_0, d – диаметр прутка до и после прокатки) после прокатки образцов составила 0.79 и 1.42. Образцы, вырезанные в поперечном сечении, были подвергнуты изохронным отжигам при температурах 100-600ºС с шагом 50ºС.

Изучение влияния режимов отжига на структуру и микротвердость деформированного с током сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ показало, что зависимость микротвердости от температуры отжига имеет стадийный характер (рис.1). Повышение микротвердости в интервалах температур 100-200, 300-450, 500-550 ºС связано с особенностями структурообразования сплава. Установлено, что для сочетания высокой микротвердости (более 6000 МПа) и формирования однородной наноструктуры с размером зерен 30-70 нм оптимальным режимом термообработки после ЭПП сплава $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ является отжиг при температуре 500°С < $T_{отж}$ < 550ºС в течение 20 мин. Установлено, что различие в степени накопленной деформации незначительно влияет на уровень микротвердости и размер зерна после отжига.

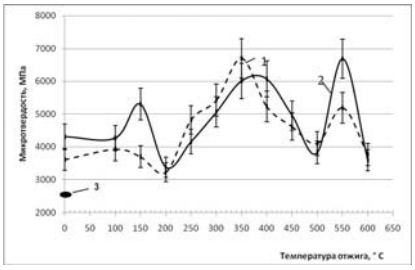


Рис. 1 Зависимость микротвердости деформированного (ЭПП) прутка сплава TiNi от температуры отжига: 1- e=0.79; 2- e=1.42; 3-состояние после закалки.

[1] В.В. Столяров, У.Х. Угурчиев, И.Б.Трубицына, С.Д. Прокошкин, Е.А. Прокофьев, Интенсивная электропластическая деформация сплава TiNi, ФТВД, том 4, 16. 2006.- С.48-51

[2] Столяров В.В., Интенсивная электропластическая деформация сплава TiNi, Фундаментальные проблемы современного материаловедения, т.4. №1, 2007.- С.47-50.

[3] Пушин В.Г. Сплавы с памятью формы: структура, фазовые превращения, свойства, применение / В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, Н.Н. Куранова // Сборник научных трудов.- М.: Наука, 2000.- Вып. 1.- С. 135-191.

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co

М.Е. Пруцков[1], И.М. Миляев[1], Г.Ф. Корзникова[2], В.С.Юсупов[1], А.Г. Колмаков[1], А.И. Миляев[1], А.В. Корзников[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, mprmf@mail.ru
[2]Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, korznikova@anrb.ru

Сплавы на основе системы Fe-Cr-Co являются магнитотвердыми материалами, обладающими хорошим соотношением между магнитными гистерезисными и механическими свойствами [1]. В настоящее время, при разработке современных технологий потребовалось создать новые материалы с улучшенными магнитными и механическими свойствами. Если магнитные гистерезисные свойства материалов на основе системы Fe-Cr-Co известны достаточно хорошо, то их механические свойства изучены гораздо хуже и особенно в зависимости от уровня магнитных свойств.

Настоящая работа была посвящена влиянию упрощенного полного цикла термообработки на механические и магнитные гистерезисные свойства двух промышленных Fe-Cr-Co сплавов 22Х15К и 25Х15КЮБФ в анизотропном и изотропном состояниях, и установлению взаимосвязи между данными свойствами.

Исследование механических и магнитные гистерезисных свойств в зависимости от скорости охлаждения в двух температурных интервалах: в температурном интервале проведения термомагнитной обработки 700-6200С и в температурном интервале проведения отпуска 620-5000С, формирующих высококоэрцитивное состояние. Оптимизацию механических, магнитные гистерезисных свойств и скорости охлаждения при термообработки сплавов проводили методом планирования эксперимента [2]. Матрицу планирования эксперимента выбирали в виде композиционного плана 22 плюс звёздные точки, где факторами оптимизации служили предел прочности σВ, остаточная индукция Br, коэрцитивная сила НсВ и максимальное энергетическое произведение (ВН)макс., а переменными были скорости охлаждения в данных температурных интервалах. Обработку результатов оптимизации осуществляли с помощью пакета программ Statgraphics Plus 5.1. Исследование изменения механических свойств в зависимости от различных режимов термической обработки проводились по результатам статических, усталостных и ударных испытаний.

Установлено, что наибольшие значения прочностных и пластических свойств исследованных сплавов реализуется в закаленном однофазном состоянии, а в процессе формирования высококоэрцитивного состояния происходит охрупчивание сплавов Показано, что стандартную многоступенчатую термообработку без ущерба для механических и магнитных гистерезисных свойств заменить двухступенчатой термообработкой. Наибольшая скорость охрупчивания на стадии перераспределения компонентов сплава между сильномагнитной и слабомагнитной $\alpha 1$ и $\alpha 2$ фазами.

1.ГОСТ 24897-81 «Материалы магнитотвёрдые деформируемые». Марки, технические требования и методы контроля. Москва.

2.Налимов В.В., Чернова Н.А. «Статистические методы планирования экстремальных экспериментов». Москва, «Наука», 1965, 340 стр.

КИНЕТИКА ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ (ИПД)

Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, Ю.В. Терехова, А.Н. Артемов, Б.М. Эфрос, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк, listef@mail.fti.ac.donetsk.ua

Известно [1], что сильная холодная деформация, как и радиационное воздействие, также может порождать большое количество точечных дефектов, в частности, вакансий и междоузельных атомов. При этом возможно интенсивное движение деформационных вакансий на стоки (дислокации, границы зерен, субзерен и фаз), что может вызвать перемещение атомов легирующих элементов и, тем самым, индуцировать «расслоение» твердого раствора. И такое явление экспериментально обнаружено по изменению магнитных свойств аустенитных хромоникелевых сталей (Fe-Cr-Ni) [2]. Подобные процессы важны при различных интенсивных внешних воздействиях на сплав, в частности, при ИПД. Однако ответственные за расслоение механизмы недостаточно ясны.

В данной работе в рамках модели РИС (радиационно-индуцированной сегрегации) рассмотрена кинетика концентрационного расслоения хромоникелевых сталей при холодной пластической деформации и показано, что определяющим в перераспределения компонентов сплава является межузельный механизм. Выявлено, что эта модель дает завышенные значения концентрации никеля в приграничной зоне нанозерна по сравнению с экспериментальными.

В рамках модели МИС (механо-индуцированной сегрегации) учтено, что процесс деформации сплава ограничен во времени, а источники генерации точечных дефектов сосредоточены в области границ нанозерен. Продемонстрировано, что именно такая модель более точно отражает кинетику концентрационного расслоения компонент сплава при ИПД. Показано, что на больших временах модель МИС дает значения концентрации никеля в зоне обогащения, более близкие к экспериментальным. В отличии от более ранних теорий, проанализированы случаи нестационарной генерации точечных дефектов как при пространственно-однородной деформации, так и пространственно-неоднородной деформации нанозерна. Рассмотрен случай симметричной пространственно-неоднородной пластической деформации нанозерна. При этом граница зерна оказывается как источником, так и стоком точечных дефектов. Порождаемое ИПД поле точечных дефектов не распространяется вглубь нанозерна, а локализуется в окрестности его границ, порождая пространственно-неоднородную сегрегацию никеля на эти границы.

1. А.И. Дерягин и др. ФММ **89,** № 6. – 82 (2000).
2. В.А. Завалишин, А.И. Дерягин, В.В. Сагарадзе, ФММ **75,** № 2. – 90 (1993).

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ НАНОСОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Ni2MnGa С МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Л.И. Юрченко, А.В. Королев, Н.И. Коуров

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Одним из основных недостатков при использовании ферромагнитных сплавов на основе Ni_2MnGa в качестве магнитоуправляемых элементов (сенсоров и актуаторов) с эффектами памяти формы (ЭПФ), является их хрупкость в исходном состоянии и, как следствие, хрупкость при термоциклировании в интервале температур термоупругих мартенситных превращений (ТМП). Известно, что измельчение кристаллической зеренной структуры обеспечивает существенное изменение не только критических параметров ТМП и ЭПФ, но и физико-механических свойств сплавов. В данной работе установлено влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и сочетанных обработок (включающих сверхбыструю закалку из расплава (БЗР), последующую ИПДК и отжиг) на кристаллическую структуру и физические свойства сплавов вблизи стехиометрического состава Ni_2MnGa. Показано, что после БЗР все исследованные сплавы имеют при высоких температурах аустенитную субмикрокристаллическую (СМК) структуру $L2_1$ со средним размером зерна 0.3…0.5 мкм и это практически на три порядка величины меньше, чем в исходном литом сплаве. Было обнаружено, что БЗР обеспечивает существенное возрастание механической устойчивости, пластичности и деформационной термоциклической долговечности (до 10^3-10^4 циклов) сплавов. Характер изменения кристаллической структуры с понижением температуры остается аналогичным тому, который наблюдается в исходных литых сплавах, но более полной становится обратимость ТМП. После воздействия ИПДК БЗР-сплавы при комнатной температуре переходят в аморфно-нанокристаллическое состояние с содержанием аморфной фазы около 10% и нанокристаллов (НК) размером зерна 10-20 нм около 90%. При этом кристаллическая структура атомноразупорядоченных нанозерен имеет аномально высокую по отношению к исходной аустенитной ОЦК ($L2_1$) фазе степень тетрагональности c/a~1.4, приближая ее к ГЦК (A1). В нанозернах механически индуцированного мартенсита не обнаруживаются признаки микродвойникования и модуляции структуры, характерные для мартенсита БЗР- и литых сплавов. Отжиг ИПДК-сплавов, начиная от температур ~350 К, приводит к их расстеклованию в наноструктуру атомноупорядоченного $L2_1$-аустенита, определяя рекордные значения ЭПФ (ε_r~14%). Варьирование условий отжига (температуры и длительности) позволяет в широких пределах регулировать характеристики как наноструктурного состояния, так и последующих ТМП $L2_1 \leftrightarrow 10M \leftrightarrow 14M$ в сплавах при дальнейшем охлаждении. Обнаружено, что в нанозернах размером (20-100) нм ТМП происходят по механизму "монокристалл-монокристалл". В более крупных субмикрокристаллических (СМК) и микрокристаллических (МК) зернах ТМП реализуются с образованием одно-двух-мультипакетной морфологии, соответственно по мере роста зерен. В ИПДК-сплавах обнаружено также некоторое, более заметное, чем в исходных БЗР-лентах, снижение температур ТМП, обусловленное размерным эффектом, при сохранении высокой обратимости их последовательности.

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ

В.Г. Пушин[1], Р.З. Валиев[2], Н.Н. Куранова[1], Д.В. Гундеров[2], А.Н. Уксусников[1], Л.И. Юрченко[2]

[1]*Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург*
[2]*Институт физики перспективных материалов УГАТУ, г. Уфа*

Представлен обзор современного состояния в области наноматериалов, способных испытывать высокообратимые термоупругие мартенситные превращения (ТМП). Анализируются особенности ТМП при изменении температуры, давления, магнитного поля, однократно и многократно обратимых ЭПФ и сверхупругости, влияние термических и термомеханических обработок (ТО и ТМО) на последующие структурные и фазовые превращения и ЭПФ в данных сплавах. Рассмотрены принципы и технологические подходы реализации различных структурных состояний в сплавах с ЭПФ: обычного поликристаллического, МК, субмикро-, СМК, или нанокристаллического, НК, аморфного, одно- или многофазного. Обнаружено, что к эффективным способам получения объемных НК- и СМК-высокопрочных сплавов относятся методы интенсивной пластической деформации (ИПД) или быстрой закалки расплава (БЗР) в сочетании с ТО и ТМО. Показано, что если у большинства материалов с СМК- и НК-структурами, полученными ИПД или БЗР, высоким значениям пределов текучести и прочности отвечает пониженная пластичность при комнатной температуре (менее 10% относительного удлинения), то никелид титана проявляет необычно высокую способность к деформированию и, что особенно важно, высокое равномерное удлинение и сужение (до 80%) при растяжении, а также вязкость при разрушении и износостойкость. Установлено, что ИПД кручением под высоким давлением, как и БЗР, обеспечивает предельное измельчение зерна, вплоть до аморфизации ряда сплавов. Впервые было показано, что при этом аморфная матрица содержит нанообласти размером 1…5 нм с сильно искаженной, но близкой к B2-решетке атомной структурой, которые становятся центрами последующей нанокристаллизации при низкотемпературном отпуске. Параметры наноструктуры (размер зерна от 10 до 100 нм) контролируются выбором его температуры и длительности, обеспечивая рекордные значения пределов прочности (до 2700 МПа), текучести (2000 МПа), реактивного напряжения при ЭПФ (1300-1500 МПа) при пластичности 15-20%, высокую термостабильность структуры и свойств. ИПД методом равноканального углового прессования (РКУП), многопроходных волочения или прокатки по разным режимам позволило впервые создать объемные наноструктурные (НС) сплавы с ЭПФ. Основным механизмом формирования нанозеренной структуры в данном случае является сочетание динамических процессов фрагментации, аморфизации, кристаллизации, полигонизации и рекристаллизации. По сравнению с поликристаллическими прототипами объемные и длинномерные НС-сплавы Ti-Ni имеют высокие прочностные и пластические свойства в широком интервале температур, комплекс предельных узкогистерезисных ЭПФ. В качестве формообразующей обработки массивных наноструктурных сплавов TiNi с ЭПФ рекомендованы сочетанные методы ИПД, комбинируемые совместно с другими деформационно-термическими воздействиями (прокаткой, волочением, отжигом). Рассмотрены примеры практического использования материалов с ЭПФ.

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПРУТКОВ И ПРОВОЛОКИ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

А.Г. Рааб[1], М.В. Чукин[2]

[1] *Уфимский государственный авиационный технический университет, Институт физики перспективных материалов, г. Уфа, agraab@mail.ru*

[2] *Магнитогорский государственный технический университет, г. Магнитогорск, m.chukin@mail.ru*

В последние годы большое внимание уделяется созданию высокопрочных сталей конструкционного назначения. Одним из методов получения таких свойств является интенсивная пластическая деформация (ИПД), позволяющая качественно повышать механические свойства сталей, при этом достигается как высокие прочностные так и пластические свойства [1,2]. Однако, создание промышленных процессов ИПД сдерживается недостатком прогрессивных схем позволяющих проектировать и осваивать экономически целесообразные технологии, востребованные металлургическими и машиностроительными отраслями промышленности.

В представленной работе исследован новый метод ИПД - волочение со сдвигом [3,4] – позволяющий совместить высокопроизводительный процесс волочения с дополнительной деформацией кручением, приводящий к значительной интенсификации процесса деформационного упрочнения низкоуглеродистых сталей, например, стали 10, за счет формирования ультрамелкозернистой структуры с размером зерен в диапазоне 200-500 нм. Исследования проводились с использованием как виртуальных (программный продукт Deform 3D), так и физических методик. В результате проведена оптимизация геометрии используемого инструмента с использованием элементов факторного эксперимента. Проведена модернизация оборудования и разработана экспериментальная оснастка для осуществления процесса волочение со сдвигом. Оценены напряженно-деформированное состояние, силовые условия и трибологические параметры метода волочения со сдвигом.

Наиболее реальной перспективой использования этого метода может служить производство метизной продукции в виде канатов из низкоуглеродистых не легированных сталей сочетающей повышенное качество и низкий ценовой диапазон.

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.:ИКЦ «Академкнига»,2007,-398 с.: ил.
2. Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. 3-е изд. – М.: МИСИС. 2005. – 432 с.
3. Рааб Г.И., Рааб А.Г. Патент №2347633. Способ получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов волочением со сдвигом.
4. Рааб Г.И., Рааб А.Г. Патент №2347632. Устройство для волочения и получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ЗАГОТОВОК С КРУГЛЫМ И КВАДРАТНЫМ СЕЧЕНИЯМИ

П.С. Стёпин, Г.И. Рааб

Уфимский государственный авиационный технический университет, Институт физики перспективных материалов, г. Уфа, peterstepin@mail.ru

В последние годы наиболее активно ведутся исследования в области создания объемных наноструктурных металлических материалов, что связано с получением уникального комплекса механических и пластических свойств. Сотни лабораторий во всем мире занимаются этой проблемой. Наиболее разработанным методом получения таких материалов является метод интенсивной пластической деформации (ИПД). Из способов обработки, реализующих этот метод, большое распространение получил метод равноканального углового прессования (РКУП).

Исследования, направленные на эффективность измельчения структуры этим методом, показывают, что масштабный фактор оказывает влияние на размер формирующихся зерен при прочих равных параметрах обработки. Так в работе [1] показано, что при увеличении геометрических параметров образца одного материала с диаметра 10 мм до 40 мм, приводят к увеличению размеров зерна в среднем с 300 до 400 нм.

Целью проведенной работы было исследование наиболее значимых факторов параметра очага деформации, которые могут оказывать влияние на процесс измельчения структуры.

В качестве инструмента для исследования был использован программный продукт DEFORM-3D. Исследовали особенности напряженно-деформированного состояния и изменение удельной поверхности очага деформации для заготовок круглого и квадратного сечения из титанового сплава с размером поперечного сечения 10 мм и 55 мм при температуре 700 ^{0}С.

В результате проведенных исследований установлено:

значение коэффициента Лоде в заготовках квадратного сечения со стороной 10 и 55 мм находится в интервале от -0,2 до 0,1 и -0,2 до 0,2 соответственно. Значение коэффициента Лоде в заготовках круглого сечения Ø10 и Ø 55 мм находится в интервале от -0,2 до 0,35 и -0,25 до 0,3 соответственно. Полученные результаты свидетельствуют, что при использование квадратного сечения, схема деформации ближе к сдвиговой и сама деформация более однородная;

интенсивность скоростей деформаций в средней зоне очага деформаций на стадии устойчивого течения при использовании заготовок круглого и квадратного сечений (□Ø)55 мм снижается примерно в 7 раз по сравнению с заготовками с размерами сечений (□Ø)10 мм;

удельная поверхность очага деформации в заготовках с поперечным сечением (□Ø)55 мм в ~5 раз меньше удельной поверхности очага деформации в заготовках с поперечным сечением (□Ø)10 мм.

1. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И. Влияние очага деформации на измельчение структуры в металлах // Физика металлов и металловедение. 2007. № 6. С. 104-109.

НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ

Г.И. Рааб

Уфимский государственный авиационный технический университет, Институт физики перспективных материалов, г. Уфа, giraab@mail.ru

В работе, представлены исследования направленные на развитие теоретических основ процессов интенсивной пластической деформации (ИПД). При этом особая роль отведена анализу свойств очага деформации и степени монотонности деформационного воздействия. Проведенные исследования позволили вывести ряд закономерностей, связывающих деформационное поведение и структурообразование в металлических материалах. Важным признаком пластической деформации, независимо от используемой схемы (растяжение, сжатие, сдвиг), является то, что пластическая деформация может проходить только с изменением площади поверхности деформируемых заготовок. При этом очаг деформации можно охарактеризовать отношением площади поверхности к его объему, а изменения, проходящие после деформационного воздействия, выразить через приращение удельной площади. В работе проанализированы физические процессы, приводящие к появлению новых поверхностей, и установлена связь приращения площади очага деформации (ΔA_y) с плотностью дислокаций, прочностью и размерами формирующихся фрагментов. Установлено, что вновь образованная поверхность, являясь следствием пластической деформации, может быть критерием эффективности структурообразования и учитывать масштабный фактор. Также показано, что процесс стабилизации размеров фрагментов структуры (зерен, субзерен) связан с характером изменения параметра ΔA_y. Показано, что не монотонные процессы более эффективны для формирования УМЗ структур в металлах. Суммируя полученные результаты, следует отметить, что для создания эффективных процессов ИПД направленных на получение высокопрочных ультрамелкозернистых материалов необходимо активно управлять удельной поверхностью очага деформации в условиях не монотонного пластического воздействия.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ БОГАТЫХ Sc И Zr, ВЫДЕЛИВШИХСЯ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА, НА УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВОВ Al-Sc-Zr

Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, Н.П. Леонова

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, rokhlin@imet.ac.ru, bochvar@imet.ac.ru, leonova@imet.ac.ru

Введение скандия в алюминий и сплавы на его основе позволяет существенно повысить их прочностные свойства, что в значительной степени обусловлено выделением при распаде пересыщенного твердого раствора на основе Al наноразмерных частиц фазы $ScAl_3$ [1-4]. Как правило, в алюминиевые сплавы скандий вводится совместно с другими переходными металлами, одним из которых является цирконий. В настоящей работе на примере сплавов Al-Sc-Zr, исследовалось, как добавки циркония влияют на упрочнение алюминия скандием.

Сплавы выплавлялись в электрической печи сопротивления в корундизовых тиглях с отливкой в слитки диаметром 15 мм. Полученные цилиндрические слитки, подвергали холодной прокатке в прутки со степенью деформации 60 %. На полученных прутках изучали распад пересыщенного твердого раствора на основе алюминия, сопровождающийся упрочнением.

На Рис. 1 представлены результаты измерения твердости, характеризующие распад пересыщенного твердого раствора в сплавах в процесе старения при 350ºС. Они свидетельствуют о том, что добавки циркония к сплавам Al-Sc повышают эффект упрочнения при старении и замедляют процесс распада пересыщенного твердого раствора. В соответствии с наблюдением структуры сплавов в просвечивающем электронном микроскопе, повышение упрочнения при добавке циркония в случае распада пересыщенного Al-Sc твердого раствора можно объяснить уменьшением размеров выделившихся наноразмерных (~20-40 нм) частиц упрочняющей фазы, обогащенных Sc и Zr, и увеличением их количества.

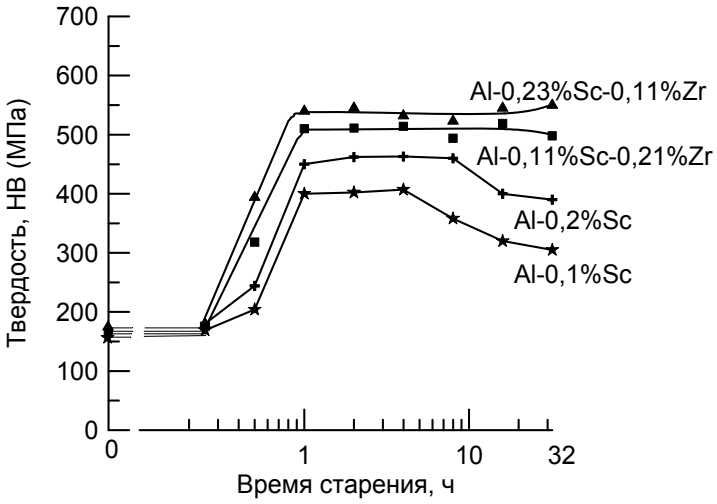


Рис.1. Зависимость твердости сплавов Al-Sc-Zr от времени старения при 350ºС.

Литература:

1. Дриц М.Е., Бер Л.Б., Быков Ю.Г., Торопова Л.С., Анастасьева Г.К. // ФММ. 1984. Т.57. №6. С.1172-1179.
2. Давыдов В.Г., Елагин В.И., Захаров В.В., Ростова Т.Д. // МиТОМ. 1996. № 8. С. 25-30.
3. Фридляндер И.Н. // МиТОМ. 1990. №4. С.2-8.
4. Филатов Ю.А. Технология легких сплавов. 2003. №4. С.24-28.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОТРАЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B ПРИ ОСВЕЩЕНИИ БЕЛЫМ СВЕТОМ

М.В. Рощина[1], В.А. Ермишкин[1], Н.А. Минина[1], Н.Л. Федотова[2]

[1] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва*

[2] *Институт металловедения и физики металлов ГНЦ «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва*

Изучение механизмов отражения видимого света от поверхности металлических образцов показало, что в основе элементарных актов этого процесса лежит фотон-электронное взаимодействие. В связи с этим можно было ожидать, что любое воздействие, которое изменяет состояние электронов с неизбежностью должно отражаться на спектре яркости отражения света от поверхности исследуемых образцов. Проведенные эксперименты с использованием электромагнитного поля полностью подтвердили это предположение, и тем самым были заложены предпосылки для систематического изучения влияния магнитного поля на металлооптические явления. Особый интерес представляет изучение явлений отражения видимого света от поверхности сплавов, находящихся в наноструктурном состоянии. Предметом исследования в настоящей работе явилось изучение влияние напряженности магнитного поля на отражающую способность поверхности наноструктурного материала на основе Fe-Zr-B при ее освещении белым светом. Наноструктурный сплав в виде тонкой пленки был нанесен на поверхность алюминиевой фольги с помощью магнетронного распыления. Толщина напыленного слоя наноструктурного покрытия составила 5 мкм. Из полученного материала вырезались образцы с размерами 10×10 мм^2. Часть образцов исследовалась в исходном состоянии, другая после предварительных получасовых изотермических выдержек при температурах 100, 200, 300, 400°C. Образцы помещались в магнитное поле, создаваемое электромагнитом с сердечником из малоуглеродистой стали. Напряженность магнитного поля меняли посредством изменения электрического тока в катушке электромагнита. По результатам тарировочных экспериментов предварительно была построена зависимость напряженности магнитного поля соленоида от тока в катушке электромагнита. До и после включения магнитного поля с поверхности наноструктурной пленки с помощью сканера и фотометрического анализатора структурных изображений (ФАСИ) снимались и анализировались спектры яркости отражения. Спектры яркости отражения видимого света представляют собой функции распределения яркости отраженного видимого света, представленные в координатах «спектральная плотность отражения света для определенной интенсивности – соответствующее значение интенсивности». Выполненные эксперименты показали, что в результате включения магнитного поля происходит увеличение средней спектральной плотности в интервале наименьшей интенсивности спектра, максимум спектра смещается в сторону малых интенсивностей, после выключения поля в материале сохраняются изменения спектральных характеристик отражения по сравнению с их исходными значениями. Повышение температуры предварительного отжига образцов приводит к уменьшению спектральных характеристик материала в выбранных интервалах спектра.

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.Ю. Крейцберг, А.А. Чернавина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, ryklina@tmo.misis.ru

Изучено влияние исходной структуры аустенита (наносубзеренной, нанокристаллической, субмикрокристаллической и рекристаллизованной), фазы, выделяющейся при старении и параметров внешних воздействий при наведении эффекта памяти формы (ЭПФ) и обратимого ЭПФ (ОЭПФ) на их реализацию в сплавах Ti–50,0 ат.%Ni и Ti–50,7 ат.%Ni. Сплавы подвергали НТМО волочением с умеренной деформацией (е = 0.3) и интенсивной пластической деформации (ИПД) прокаткой (е = 1.55). Последеформационный отжиг (ПДО) проводили в диапазоне температур 250 – 600°С в течение 30 мин–10 ч. В качестве контрольной обработки (КО) служила закалка от 700°С (рекристаллизованное состояние аустенита). Наведение ЭПФ и ОЭПФ осуществляли по схеме деформации изгибом в состоянии B2-фазы с реализацией B2 → R → B19' превращения и последующим охлаждением в заневоленном состоянии. Величину полной наводимой деформации ε_t варьировали в интервале 10 – 18%. Определяли деформацию упругой отдачи ε_{el}, остаточную деформацию ε_f , обратимую деформацию ЭПФ ε_r и ОЭПФ ε_{TW}. Исследовали влияние величины ε_f на ε_{TW} при варьировании температуры нагрева в конце цикла наведения ЭПФ.

В сплаве Ti–50.7%Ni электронографически и рентгенографически обнаружено выделение фазы Ti_3Ni_4 в аустените с наносубзеренной и нанокристаллической структурой при отжиге после умеренной и интенсивной деформации соответственно.

Закономерности изменения параметров ЭПФ и ОЭПФ в нано- и субмикрокристаллическом сплаве Ti–50.7%Ni после ИПД и полигонизованном (наносубзеренном) после обычной НТМО различны: в нано– и субмикрокристалли-ческом сплаве практически отсутствует упругая отдача при разгрузке до ε_t = 8.5 %, в то время как в она всегда присутствует в сплаве, полигонизованном после обычной НТМО, и минимальна при ε_t = 15 %. Наибольшую величину ε_r = 16,6 % в сплаве Ti – 50,7%Ni обеспечивает рекристаллизованная структура с мелким (1 − 5 мкм) зерном, полученная в результате ПДО при 600°С, 1 ч после НТМО с умеренной деформацией. Такая аномально высокая обратимая деформация, значительно превышающая ее кристаллографический ресурс для B2→B19' превращения, реализуется только в случае разгружения при -196°С. Наибольшую величину обратимой деформации в сплаве Ti – 50,0%Ni (ε_r = 10,4 %) обеспечивает смешанная структура (полигонизованная и рекристаллизованная) полученная в результате отжига при температуре 450°С, 30 мин. Наибольшую величину ε_{TW} =4,5 % (Ti – 50,0%Ni) и 5.4 % (Ti – 50,7%Ni) обеспечивает рекристаллизованная структура аустенита. Увеличение времени выдержки при 430°С с 20 мин до 10 ч сплава Ti – 50,7%Ni после НТМО с умеренной деформацией значительно улучшает параметры ЭПФ и ОЭПФ; в нано – и субмикрокристаллическом сплаве это влияние практически не выражено. Уменьшение остаточной деформации приводит к уменьшению ε_{TW} .

ПОЛУЧЕНИЕ НИТИНОЛА С НАНОСТРУКТУРОЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Б.А. Гончаренко, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т.Заболотный, С.А. Шкурин, Н.С. Гришина, Е.О. Насакина

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, ctakp@mail.ru

Использование медицинских изделий из материалов с эффектом памяти формы на базе сплава TiNi с нанофазной структурой и с заданным комплексом физико-механических свойств позволяет существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых стентов и повысить их биосовместимость с человеческим организмом.

В данной работе проведены исследования по разработке технологии получения сплава TiNi с нанофазной структурой и с заданным комплексом физико-механических свойств.

Для получения проволоки диаметром 280 мкм из сплава TiNi (нитинола) использовали титан марки ВТ1-00 и никель Н-0. Слитки нитинола получали на лабораторной вакуумной электродуговой печи (марки LK-8).

На основании физико-химических и физико-механических исследований была разработана технология получения точного состава сплава, в т.ч. определения оптимального развеса слитков TiNi при плавке на вакуумных электродуговых печах. Получены слитки точного химического состава диаметром ≤25 мм, длиной 150 мм и общим весом 250-300 гр. Перед обработкой давлением слитки подвергались механической обработке поверхности слитков для удаления зон, содержащих нежелательные примеси внедрения. Создана и отработана технология первичного гомогенизирующего отжига и обработки давлением слитков. Она включает в т.ч., ступенчатую горячую (≤700 ^{o}C) прокату для получения прутков сечением 5×5 мм. Затем проводится горячая (≤750 ^{o}C) прокатка с получением прутков диаметром 3,8-4,2 мм. Прутки имеют структуру с размером зерна 15÷20мкм.

Из полученных прутков горячим волочением получают проволоку диаметром около 2 мм. Для достижения наноструктурного состояния проволок-заготовок была предложена технология, включающая горячее волочение до диаметра 1 мм (деформация до ~95÷98 %) и ступенчатое волочение до требуемого диаметра. В зависимости от последнего выбирались оптимальные температуры, число ступеней и проходов волочения, а также диаметр используемых фильер. Диаметр проволок стентов, используемых при восстановлении пищеводного тракта, составляет 300-280 мкм. Для стабилизации структуры материала с диаметром зерна ≤150 нм была предложена дополнительная термообработка. Стенты нужного типа изготавливались из проволок на специальном оборудовании методом плетения. В результате по разработанной комплексной технологии были получены уникальные медицинские устройства в виде стентов, фильтров и шунтирующих устройств кровообращения.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ – 02, П-18 и П-21, РФФИ 09-08-00736А.

СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк, var@hpress.fti.ac.donetsk.ua

В докладе представлен анализ исследований по физике, материаловедению и механике больших пластических деформаций под давлением. Основные эффекты, выявленные в результате указанного анализа, отражены в математической модели пластической деформации и разрушения структурно-неоднородного материала. В рамках предложенной модели проведено исследование деформации и вязкого разрушения компактных и некомпактных материалов под давлением. Показана адекватность разработанной модели эксперименту. Из развитой теории следует, что давление в очаге деформации является непременным условием получения нанокристаллических структур методами интенсивных пластических деформаций (ИПД). Полученные результаты послужили основой для разработки технологий больших пластических деформаций под давлением.

Представлены результаты исследований ДонФТИ НАН Украины по винтовой экструзии (ВЭ) различных материалов (Al, Ti и их сплавов, порошков различного состава). С помощью оптической микроскопии показано, что в поперечном сечении образцов, как правило, наблюдается характерная макроструктура со структурными элементами, вытянутыми вдоль направления вихря с центром на оси экструзии. В продольном сечении образцов макроструктура напоминает турбулентное течение жидкости. Микроструктура, после многократной ВЭ, характеризуется субмикронными размерами и высокоугловыми границами. Указанная структура обеспечивает образцам, обработанным ВЭ, высокие прочностные и пластические свойства. Несмотря на неоднородность деформации за один проход, многопроходная ВЭ приводит к однородным структуре и свойствам по сечению образца. Это обусловлено перемешиванием металла при ВЭ, стабилизацией структуры и насыщением мехсвойств при простом сдвиге.

Показано, что включение методов ИПД в технологическую цепочку обработки материала позволяет формировать структуры с уникальным сочетанием физико-механических свойств. В частности:

- процесс ВЭ был использован для обработки титана ВТ1-0 с целью подготовки мелкозернистой структуры, которая будет наследоваться при последующих технологических операциях. Это обеспечило получение традиционными методами обработки конечного продукта - титановых пластин и провода, с повышенными механическими свойствами.

- методом ВЭ консолидированы образцы сплава $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_6$ с нанокомпозитной структурой, состоящей из нанокристаллов Al с размерами 12-14 нм. Полученный материал характеризуется прочностными свойствами, существенно превышающими свойства промышленных высокопрочных алюминиевых сплавов, и обладают высокой пластичностью.

- использование методов комбинированной деформации (теплое прессование с последующей ВЭ) эффективно при изготовлении заготовок для облицовки кумулятивных зарядов.

РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni-Fe-Ga

Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков

ОСП «Сибирский физико-технический институт ТГУ», г. Томск, katie@sibmail.com

Известно [1], что старение сплавов с термоупругими мартенситными превращениями (МП) Ni-Fe-Ga приводит к выделению в них частиц γ-фазы. Из [2] следует, что старение монокристаллов позволяет создавать нанокомпозиты, в которых при развитии МП матрица испытывает превращение, а частицы не испытывают, упруго деформируясь. В таких случаях процессы зарождения, роста мартенсита, его кристаллическая и дефектная структуры будут определяться размером частиц и расстоянием между ними. Изменяя структуру нанокомпозита посредством выбора режима термообработки, можно управлять характеристиками МП и свойствами материала. Целью данной работы было исследовать на монокристаллах $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ (ат.%) влияние режима термообработки на характеристические температуры МП. Кристаллы выращивали методом Бриджмена, термообработки проводились при температурах от 473 К до 1073 К в течение 1 ч. с последующей закалкой в воду или медленным охлаждением.

Установлено, что термообработки при 473 К ÷ 773 К с последующей закалкой приводят к повышению температур МП и температуры Кюри T_c в отличие от образцов после медленного охлаждения. Повышение температур МП связано с уменьшением степени порядка высокотемпературной фазы при быстром охлаждении [3]. После старения при T≥773 К выделяются частицы γ-фазы и кинетика изменения температур не зависит от способа охлаждения. Как показывают электронномикроскопические исследования после отжига при T=773 К выделяются мелкие частицы γ-фазы. Увеличение температуры термообработки сопровождается ростом размеров частиц: от d≤30 нм при T=773 К до d=2÷5 мкм при T=973 К. Частицы γ-фазы оказывают существенное влияние на развитие МП в монокристаллах $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$. Во-первых, выделение частиц второй фазы с составом $Ni_{54}Fe_{25}Ga_{20}$ (ат. %) изменяет химический состав матрицы: концентрация железа уменьшается, а концентрация галлия растет – $Ni_{54}Fe_{18}Ga_{29}$ (ат. %). Это приводит к снижению температур МП при T≥773 К. Во-вторых, частицы не испытывают МП и деформируются упруго при развитии превращения, накапливая упругую энергию, которая является движущей силой обратного МП [3]. Доказательством значительного увеличения вклада упругой энергии после отжигов при 773 К ÷ 973 К является изменение соотношения температур МП: обратное МП начинается при более низких температурах, чем прямое МП. Из [4] следует, что для выполнения этого условия необходимо, чтобы запасенная упругая и поверхностная энергия $|\Delta G_{rev}|$ значительно превышала рассеяние энергии $|\Delta G_{fr}|$: $|\Delta G_{fr}|<|\Delta G_{rev}|/2$, что и выполняется для кристаллов после отжигов при T>773 К. Для образцов после отжигов T≤773 К, выполняется обратное условие: $|\Delta G_{fr}|>|\Delta G_{rev}|/2$.

Список использованной литературы:

1. Hamilton R.F., Efstathiou C., Sehitoglu H., Chumlyakov Y. // Scripta Materialia. 2005. P.2-5.
2. Hornbogen E., Mertinger V.,Wurzel D. // Scripta Mater. 2001. V. 44. P.171-178.
3. Santamarta R., Cesari E., Font J. et all // Scripta Materialia, 2006. V.54. P.1985-1989.
4. Чумляков Ю.И., Панченко Е.Ю., Овсянников А.В. и др. // ФММ. 2009. №2. P. 207-218.
5. Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП, госконтракт № 14.740.11.0480.

МЕХАНИЗМ НАНОСТРУКТУРИЗАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ТИПА 304 ПОСЛЕ ИПД

М.С. Тихонова, Ю.О. Кузьминова, А.Н. Беляков

Белгородский государственный университет, г. Белгород,
tikhonova@bsu.edu.ru, twentinight@yandex.ru, belyakov@bsu.edu.ru

В настоящее время большие пластические деформации вызывают постоянно растущий интерес среди металловедов и металлургов как особый метод производства различных конструкционных сплавов с многообещающим структурным состоянием, в котором размер структурных элементов составляет доли микрометра. Такая микроструктура может быть получена почти во всех металлах и сплавах после достаточно больших степеней деформации при невысоких температурах.

Эволюция микроструктуры аустенитной стали типа S304H (Fe – 0.010%C – 18.2%Cr – 7,85%Ni – 2.24%Cu – 0.50%Nb – 0.008%B – 0.12%N – 0.95%Mn – 0.10%Si) была изучена в процессе многократной ковки при комнатной температуре. Исходная микроструктура после закалки (1100°C, 30 мин) состояла из равноосных аустенитных зерен размером 10 мкм, содержащих однородно распределенные дисперсные частицы Nb(C,N). Многократная пластическая обработка проводилась со сменой оси деформации на 90° при каждой осадке. Истинная степень деформации за одну осадку составила 0.4, суммарная степень деформации – 4. Микроструктура сплава после пластической деформации была исследована методами оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Многократная ковка аустенитной стали приводит к значительному упрочнению материала. Напряжения течения и твердость стали увеличиваются в два раза после первой осадки. В процессе дальнейшей многократной деформации скорость деформационного упрочнения постепенно уменьшается, что приводит к росту напряжений течения до 2000 МПа после общей степени деформации 4. Твердость в этом случае поднимается свыше 5,5 ГПа. Упрочнение стали при многократной ковке сопровождается формированием равноосной структуры со средним размером зерна 50 нм. Такому измельчению зерен способствует развитие множественного механического двойникования и мартенситного превращения. Двойникование играет главную роль в формировании пространственной сетки новых высокоугловых границ зерен деформационного происхождения в интервале степеней деформации от 0 до 2. В структуре наблюдается большое количество двойниковых границ, средний размер между такими границами составляет 30 нм. После накопления общей степени деформации свыше 1 к формированию новых нанозерен подключается мартенситное превращение, которое становится основным механизмом наносруктуризации стали после общей степени деформации 2. Таким образом, увеличение степени деформации до 4 приводит смешанной структуре, состоящей из нанозерен аустенита и мартенсита, причем доля мартенсита составляет 0.8.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0119)

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ, СПЕЧЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В.С. Урбанович[1], Л.В. Судник[2], Л.В. Маркова[2], Г.П. Окатова[3], А.М. Макей[1], А.В. Копылов[1], К.И. Янушкевич[1], P.Klimczyk[4], L.Jaworska[4]

[1]ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", г. Минск, Беларусь
[2]Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
[3]Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь
[4]The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland
**urban@ifttp.bas-net.by*

Нитрид кремния относится к материалам, сохраняющим хорошие физико-механические характеристики при высоких температурах. Наиболее плотные керамические материалы на его основе можно получать обычным спеканием с использованием активирующих добавок, электроразрядным спеканием, или спеканием под высоким давлением без добавок. Нанокристаллические материалы на основе нитрида кремния представляют интерес в связи с ожиданием их более высоких физико-механических характеристик и термостабильности. Эффективность использования высоких давлений для получения высокотвердых нанокристаллических материалов была показана ранее на примере нитрида титана [1]. Для нитрида кремния такая возможность недостаточно изучена. Поэтому исследование влияния термобарической обработки нанодисперсного порошка нитрида кремния на структуру и физико-механические характеристики спеченного материала является актуальным и представляет большой практический интерес.

В качестве исходного использовался дисперсный порошок нитрида кремния марки SN-E10 производства UBE Industries, Tokyo, Japan с содержанием α-фазы 94 % и размером частиц 60-200 нм. Спекание проводилось в устройстве высокого давления типа "наковальни с углублениями" при давлении 4 ГПа и температурах 1200-1900 ^{o}C.

С использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, эмиссионной дифракционной спектроскопии и дюрометрии исследованы микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства спеченных образцов. Оценку параметров тонкой структуры производили с использованием программы ГОР.

Установлено немонотонное изменение плотности и микротвердости образцов с увеличением температуры спекания. Показано, что фазовый переход интенсифицирует уплотнение нанопорошка нитрида кремния под высоким давлением. Наиболее высокая твердость (35-38 ГПа) достигается для двухфазных образцов. Установлено, что величина микронапряжений в спеченных образцах достигает максимальных значений $(20\text{-}46)*10^{-4}$ в начале фазового превращения. Процесс $\alpha\rightarrow\beta$ превращения сопровождается уменьшением микронапряжений до $(6\text{-}8)*10^{-4}$ и увеличением размера областей когерентного рассеяния от 19-27 нм до 65-90 нм в зависимости от кристаллографического направления, что в 1,5 раза выше, чем у исходного порошка. Показано, что наиболее интенсивный рост зерна с увеличением температуры спекания происходит по завершении уплотнения и фазового превращения. Характер разрушения интеркристаллитный.

Литература

1. Р.А.Андриевский, В.С.Урбанович, Н.П.Кобелев, В.И.Торбов. Доклады РАН, 356 (1) с. 39-41 (1997).

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

В.А. Харитонов, М.А. Полякова, М.Ю. Усанов

Магнитогорский государственный университет, г. Магнитогорск
barracuda_m@mail.ru

Существующие способы деформационного наноструктурирования имеют низкую эффективность при получении длинномерных металлических изделий и отличаются сложностью интеграции в действующие производственные линии метизных предприятий, что исключает их использование в условиях массового производства стальной проволоки. Поэтому разработка технологических мероприятий и технических средств, обеспечивающих комплексное повышение механических свойств стальной проволоки с использованием инновационных способов деформационной обработки, является важной научно-технической проблемой.

В действующих технологических процессах изготовления проволоки используемые методы деформации являются квазимонотонными, имеют однопоточный характер течения металла в очаге деформации и не могут обеспечить получение ультрамелкозернистой структуры в объеме изделия.

На кафедре машиностроительных и металлургических технологий ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» проводятся аналитические и экспериментальные исследования по разработке комбинированных механических способов обработки, позволяющих без существенного изменения действующих технологических операций метизного производства получать проволоку с ультрамелкозернистой структурой. Так, были разработаны и апробированы в лабораторных и промышленных условиях способы радиально-сдвиговой протяжки и растяжения, совмещенного со знакопеременным изгибом (механопластическое растяжение). В качестве рабочего инструмента использовали роликовые волоки специальной конструкции (совместно с НПО «Спецкомплектация», г. Магнитогорск) и серийно выпускаемые роликовые окалиноломатели.

Обработке подвергалась проволока диаметрами 5,0 – 10,0 мм из стали марок 20, 80, 3пс, 18Г2С. Результаты проведенных исследований показали, что оба способа обеспечивают получение ультрамелкозернистой структуры и повышение физико-механических свойств проволоки. При этом данные методы хорошо интегрируются в действующие технологические процессы производства проволоки за счет установки дополнительных устройств в линии волочильных станов без каких-либо конструктивных изменений. Применение волок для радиально-сдвиговой деформации вместо традиционных монолитных волок позволит повысить технико-экономические показатели процесса волочения за счет обеспечения более высоких единичных обжатий.

∗ Работа проведена в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения (договор 13.G25.31.0061), АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2013 годы)» (проект 2.1.2/9277), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт П983), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-08-00405а).

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ПОСЛЕ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕПЛОЙ ПРОКАТКИ

В.И. Зельдович[1], Е.В. Шорохов[2], С.В. Добаткин[3], Н.Ю. Фролова[1], А.Э. Хейфец[1], И.В. Хомская[1], П.А. Насонов[2], А.А. Ушаков[2]

[1]Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
[2]Российский федеральный ядерный центр - ВНИИТФ, г. Снежинск, Челяб. обл.,
[3]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Образцы технического титана ВТ1-0 были подвергнуты интенсивной высокоскоростной деформации при разных температурах в каналах, пересекающихся под углом 90 градусов. Данный метод деформации, использующий импульсные источники энергии, получил название динамического канально-углового прессования (ДКУП) [1,2]. ДКУП титана при комнатной температуре привел к значительным эффектам локализация деформации: образованию полос адиабатического сдвига (ПАС) и закономерно расположенных трещин [2]. Для устранения этих нежелательных эффектов ДКУП титана было выполнено при температурах 500°С в 1 проход [3] и при 530°С в 2 прохода.

Структура титана, подвергнутого ДКУП при повышенных температурах (500 и 530°С), представляет собой дисперсную смесь мелких рекристаллизованных зерен (от 1 до 3 мкм) и деформированных нерекристаллизованных участков. После ДКУП при 500°С рекристаллизованные зерна группируются в протяженные наклонные полосы и короткие продольные цепочки. Деформированные участки имеют субзеренное строение, поперечный размер субзерен составляет 200-300 мкм. При втором проходе размер рекристаллизованных зерен уменьшается вдвое, субзерна в деформированных участках приобретают более равноосную форму, и микроструктура становится более однородной. Теплая прокатка образцов, подвергнутых ДКУП при повышенных температурах, повышает общую плотность дислокаций и создает высокий уровень внутренних напряжений [4]. ДКУП титана при 530°С в два прохода позволяет достигнуть предела прочности 650 МПа при относительном удлинении 19%. Дополнительная прокатка на 50% при 300°С и отжиг при 210°С повышает предел прочности до 790 МПа при сохранении достаточно высоких значений относительного удлинения 15%.

Работа выполнена по плану РАН, тема «Структура», при поддержке проектов: Президиума РАН № 09-П-2-1017, УрО РАН № 09-М-12-2002.

1.Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Валиев Р.З. Способ динамической обработки материалов: Патент № 2283717. РФ // Бюллетень изобретений. 2006. №26.

2.Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю. и др. Высокоскоростная деформация титана при динамическом канально-угловом прессовании // ФММ. 2008. Т.105. №4. С.431-437.

3.Зельдович В.И., Шорохов Е.В., Фролова Н.Ю. и др. Структура титана после динамического канально-углового прессования при повышенной температуре // ФММ. 2009. Т.108. №4. С.365-370.

4.Малышева С.П., Салищев Г.А., Якушина Е.Б. Влияние холодной прокатки на структуру и механические свойства листов из технического титана // МиТОМ. 2008. №4. С.34-40.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

И.Г. Бродова[1], А.Н. Петрова[1], О.А. Плехов[2], И.Г. Ширинкина[1], О.Б. Наймарк[2], В.В. Чудинов[2]

[1] *Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург*
[2] *Институт механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь*
brodova@imp.uran.ru

Цель данных исследований состоит в определении закономерностей структурно-фазовых превращений при динамическом нагружении образцов из алюминиевых сплавов и их физических и механических свойств.

В качестве материалов были взяты два сплава, отличающиеся исходной твердостью и фазовым составом: АМц (системы Al-Mn) и В95 (системы Al-Zn-Mg-Cu). Установлен разный характер структурообразования этих материалов при динамическом канально-угловом прессовании (ДКУП) со скоростью 10^5 с $^{-1}$. Так, после 4 циклов ДКУП (V=300 м/с) структура сплава АМц, с размером зерна 400 нм, формируется механизмом динамической рекристаллизации (H_v=850МПа). В случае деформирования сплава В95 (2 цикла ДКУП, V=150 м/с), структура масштабом 200 нм образуется за счет фрагментации исходных субзерен путём сдвиговых и ротационных мод деформации (H_v=1020 МПа). Таким образом, были получены два ультрамикрокристаллических (УМК) материала, отличающиеся строением и степенью дефектности границ зёрен.

Исследовано влияние этого фактора на деформационное поведение материалов в процессе последующего динамического сжатия методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона диаметром 25 мм. Скорость деформации образцов составляла 4-5 10^3 с $^{-1}$. Для записи поля температуры использовалась инфракрасная камера CEDIP Silver 450M. Динамические характеристики определялись на основе анализа отраженного и прошедшего импульсов с учетом конечной величины деформации образцов. Получены деформационные кривые и термограммы динамического деформирования. На всех этапах эксперимента проводились сравнения экспериментальных данных с соответствующими характеристиками крупнокристаллических аналогов.

Установлено, что величина энергии диссипации зависит как от степени дисперсности структуры, так и состояния границ зёрен. Максимальной диссипативной способностью обладает фрагментированная структура. Изучен фазовый состав и исследована тонкая структура материалов после импульсного сжатия. Наряду с динамическим сжатием проведены квазистатические испытания на разрыв на машине ZWICK/Roell Z050 при скорости деформации 10^{-3} с-^{1}. Определено, что при квазистатических испытаниях предел текучести УМК материалов возрастает в два раза. Механические характеристики после динамического сжатия УМК образцов превышают на 10-15% соответствующие свойства крупнокристаллических сплавов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества» (проект № 09-П-2-1017)

Эксперимент проведён в РФЯЦ-ВНИИТФ П.А. Насоновым и Е.В. Шороховым

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СТАРЕНИЯ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al-Mg-Sc

В.Н. Чувильдеев[1], А.В. Нохрин[1], Е.С. Смирнова[1], [1]Ю.Г. Лопатин[1], Н.В. Сахаров[1], [1]А.В. Пискунов[1], Н.В. Мелехин[1], В.И. Копылов[2]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
[2]Физико-технический институт НАН Беларуси

В работе предложена модель, позволяющая рассчитывать параметры кинетики выделения когерентных частиц второй фазы из пересыщенного твердого раствора, в основе которой лежит предположение о возможности безбарьерного зарождения когерентных частиц. В этом случае скорость распада твердого раствора и параметры кинетики выделения частиц определяются главным образом характеристиками процесса диффузионного роста зародышей. Кинетика распада твердого раствора при выделении когерентных частиц описана уравнением Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова: $W=1-\exp\{-(t/\tau)^n\}$ (W-степень распада, $\tau=\tau_0\exp(Q/kT)$ -характерное время распада). Определены значения параметров n и Q, характеризующих кинетику распада. (В случае выделения частиц в объеме зерен n=1.5 и $Q=Q_v$. В случае выделения частиц на границах зерен n=1 и $Q=Q_b$). Показано, что в случае выделения частиц на дислокациях при постоянной плотности дислокаций n=1 и $Q=Q_d$. При изменяющейся в условиях возврата и рекристаллизации плотности дислокаций $n\leq0.5$ и $Q=Q_d$. Получены выражения, описывающие зависимость объемной доли и размера выделяющихся когерентных частиц от степени пересыщения твердого раствора, температуры и времени отжига, а также термодинамических и диффузионных параметров материала.

На основе модели проанализированы результаты исследований процесса распада твердого раствора в нано- и микрокристаллических (НМК) алюминиевых сплавах системы Al-X%Mg-0.22%Sc-0.15%Zr (X=0÷4.5%). На основе анализа данных по электросопротивлению и механическим свойствам определены значения объемной доли и средних размеров выделяющихся частиц, получена зависимость объемной доли и размеров выделяющихся частиц от времени отжига и содержания легирующих элементов. Определены механизмы выделения частиц в литых и НМК сплавах. Показано, что и в литых, и в НМК сплавах частицы выделяются преимущественно на дислокациях. Отличия в кинетике распада твердого раствора в литых и НМК сплавах объясняются различиями в механизмах возврата дислокационной структуры этих материалов.

Рассмотрено влияние магния на процесс распада твердого раствора в литых и микрокристаллических алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Sc-Zr. Методами численного моделирования определена зависимость основных параметров процесса распада (среднее расстояние между частицами λ_*, характерное время распада τ и др.) от содержания магния в твердом растворе. Проведено сопоставление результатов численного моделирования процесса распада в литых и НМК материалах с экспериментальными данными.

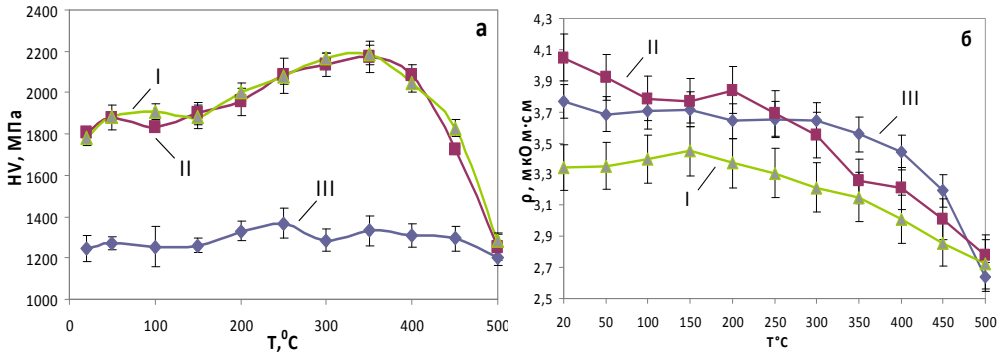
Авторы выражают признательность за поддержку НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ, АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Cu-Zr СПЛАВОВ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар, С.В. Добаткин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г.Москва, dobatkin@imet.ac.ru, bochvar@imet.ac.ru, shanginadaria@mail.ru, siyashka.86@mail.ru

В настоящем исследовании изучена структура и свойства циркониевой бронзы Cu-0,18%Zr, которая перед кручением под гидростатическим давлением (КГД) была подвергнута термической обработке по двум режимам: закалка от 900ºС в холодной воде (режим ТО1) и отжиг при 600ºС с охлаждением на воздухе (режим ТО2). КГД проводили на наковальне Бриджмена при комнатной температуре и давлении 4 ГПа (число оборотов 5). После КГД образцы отжигались в интервале температур 50 - 500°С. Исследования проводились методами микроструктурного анализа, измерения микротвердости и электросопротивления. На рис. 1 показаны зависимости микротвердости, HV, (а) и удельного электросопротивления, ρ, (б) сплава Cu-0,18%Zr от температуры отжига: I - ТО2+КГД ; II - ТО1+КГД ; III - ТО1 без КГД.



Изменение HV от температуры отжига образцов сплава Cu-0,18%Zr, обработанных по режимам ТО1+КГД и ТО2+КГД, одинаково, что определяется подобием микроструктуры, наблюдаемой в образцах после КГД, за счет процессов деформационно-стимулированного растворения или выделения мелкодисперсных частиц циркониевой фазы. С другой стороны, ρ в режиме ТО2+КГД было значительно ниже, чем в режиме ТО1+КГД, что свидетельствовало о распаде пересыщенного твердого раствора после отжига перед КГД. В процессе нагрева HV сплава в обоих состояниях повышалась до 350°С, а затем снижалась (I и II). В то же время ρ образца в режиме ТО1+КГД (II) понижалось при повышении температуры, что свидетельствовало о том, что распад твердого раствора происходил во всем интервале температур, тогда как ρ образца, предварительно отожженного, несколько повышалось до температуры 150°С, после чего начинало снижаться, что сопровождалось дальнейшем распадом твердого раствора. При температуре 500°С значения ρ образцов в двух состояниях сблизились до значений, свойственным образцам без КГД (III). Было показано, что в процессе КГД формируется субмикрокристаллическая структура с размером зерна 200-250 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-08-00594

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Fe

Н.И. Носкова, Б.Н. Филиппов, В.В. Шулика, А.П. Потапов

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург,
shulika@imp.uran.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии и магнитометрии исследованы структура, фазовый состав, магнитные свойства и температурно-временная стабильность нанокристаллических магнитомягких сплавов, отличающихся по химическому составу. Аморфные ленты различного состава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_{1,5}Mo_{1,5}Si_{13,5}B_9$, $Fe_{69}Cu_1Nb_{1,5}Mo_{1,5}Si_{13,5}B_9Co_{4,5}$, $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ получали методом закалки расплава на вращающийся диск в атмосфере аргона. Толщина ленты 20-25 мкм, ширина 5-10 мм. Образцы имели форму полос и тороидов. Для снятия закалочных напряжений аморфные образцы отжигали в вакууме при температуре 400°С в течение 30 минут. Для получения нанокристаллической структуры в зависимости от химического состава сплава образцы отжигали в вакууме в диапазоне температур 500-600°С. Время отжига варьировалось от 5 минут до 1часа. Образцы были нанокристаллизованы или в постоянном или переменном (f=50Гц, f=80кГц) магнитных полях.

Показано, что фазовый состав исследуемых нанокристаллических сплавов влияет не только на их магнитные свойства, но и на их термическую стабильность. Нанокристаллический сплав $Fe_{73,5}Cu_1Nb_{1,5}Mo_{1,5}Si_{13,5}B_9$ имеет уникальные магнитомягкие свойства (коэрцитивная сила H_c=0,32 А/м) и повышенную температурно-временную стабильность. Температурный интервал стабильности магнитных характеристик этого сплава составляет 20−300°С. Установлено, что повышенная температурно-временная стабильность магнитных характеристик обусловлена выделением на границе нанофазы α-Fe-Si с матрицей новой нанофазы Fe(Nb,Mo)B, которая имеет высокую термическую устойчивость и затрудняет дальнейший рост нанофазы α-Fe-Si.

Нанокристаллический сплав $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ имеет наиболее высокую температурно-временную стабильность магнитных свойств, что обусловлено выделением нанофаз Fe_2B, Co_2B, которые являются термически устойчивыми, и присутствием Hf в фазе (Fe,Co)B. Температурный интервал стабильности магнитных характеристик этого сплава: 20−500°С. Изменение коэрцитивной силы H_c после отжига при температуре 500°С в течение 30 часов не превысило 3%. Однако, коэрцитивная сила нанокристаллического сплава $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ составляет 40 А/м, что значительно выше H_c нанокристаллического сплава $Fe_{73,5}Cu_1Nb_{1,5}Mo_{1,5}Si_{13,5}B_9$. Нанокристаллизация в переменном магнитном поле аморфного сплава $(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{86}Hf_7B_6Cu_1$ позволяет, сохраняя высокую температурную стабильность свойств, существенно улучшить его магнитные свойства: снизить H_c в 4,8 раза и магнитные потери $P_{1,5/400}$ в 4 раза, что обусловлено, по-видимому, изменением особенностей поведения доменной структуры и большей завершенностью процессов релаксации.

Сплавы, имеющие высокую магнитную мягкость и повышенную температурно-временную стабильность, могут быть использованы в устройствах, работающих в экстремальных условиях, например, при высоких температурах (магнитометры для сверхглубоких скважин, турбореактивные двигатели).

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЕ, СФОРМИРОВАННОЙ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ ТОНКОЛИСТОВЫХ ПЛАСТИН

А.А. Батаев[1], И.А. Батаев[1], В.И. Мали[2], В.Г. Буров[1], М. Есиков[2], Д.В. Павлюкова[1], Т.В. Журавина[1], Е.Б. Макарова[1]

[1]Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, bataev@adm.nstu.ru,
[2]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

Основной недостаток процессов измельчения структуры, основанных на деформации в холодном состоянии, заключается в значительном снижении трещиностойкости материалов. С целью решения отмеченной проблемы используют подходы, основанные на деформации материалов в теплом состоянии, а также на дополнительном термическом воздействии.

Известно, что интенсивной пластической деформации подвергаются поверхностные слои плоских заготовок, соединяемых между собой сваркой взрывом. Принципиальное отличие процессов сварки взрывом от известных методов холодной пластической деформации заключается в том, что в условиях динамического нагружения в локализованных зонах выделяется большое количество тепла. Есть основания полагать, что в процессе сварки взрывом под воздействием интенсивной деформации и нагрева в поверхностных слоях соединяемых пластин кристаллическая структура может быть резко измельчена. Цель работы заключалась в изучении структурных преобразований, обусловленных динамическим взаимодействием пластин из стали 20.

В процессе сварки взрывом получали многослойные композиции типа «сталь 20 – сталь 20». Максимальное количество слоев составляло 21. Девятнадцать из двадцати сварных швов имели волнообразную форму. Параметры волн (длина и амплитуда) находились в широком диапазоне значений. Экспериментально установлено, что структура многослойных материалов, образованных по технологии сварки взрывом, неоднородна как вдоль волн, так и в поперечном направлении. На вершинах многих волн и вблизи впадин волн формируются вихреподобные построения. Материал в этих объемах нагревался до температуры плавления и выше. В процессе ускоренного теплоотвода в окружающий материал, оставшийся холодным, в зонах вихрей были сформированы одноосные дендриты диаметром ~200…800 нм и длиной несколько миллиметров, имеющие строение мелкокристаллического мартенсита. Получение мелкозернистого феррита вблизи этих зон проблематично. Структурный анализ, проведенный с использованием просвечивающей электронной микроскопии, показал, что по бокам гребней волн (там, где температура нагрева была явно ниже температуры плавления) формируется зеренно-субзеренная структура с размерами отдельных элементов ~100…400 нм.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO2 И РЗЭ

М.Ю. Арсентьев , П.А. Тихонов , М.В. Калинина , Н.С. Андреева

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург, tikhonov_p-a@mail.ru

В настоящее время не ослабевает интерес к синтезу и физико-химическим исследованиям неорганических материалов, среди которых керамика занимает особое место благодаря своим уникальным свойствам.

Наноструктурные материалы в настоящее время признаны одними из перспективных материалов в связи с проявляющимися в них размерных особенностей структуры, фазового состава и свойств.

В ряду наиболее перспективных керамических материалов заметное место занимает керамика на основе оксидов циркония, алюминия, церия, обладающая сочетанием таких свойств как микротвердость, прочность, износоустойчивость, термостойкость, находящая применение в различных областях производства, а также в атомной и водородной энергетике.

Целью данной работы является разработка технологии низкотемпературного синтеза нанокристаллической керамики на основе оксида циркония, стабилизированного оксидами РЗЭ с добавками оксида алюминия. Исследование физико-химических свойств полученных керамических композитов с целью получения на их основе электрохимических датчиков кислорода в оксидных стеклообразующих расплавах, биосовместимых материалов с высокими плотностью и прочностными свойствами.

Нанокристаллические керамические материалы в изучаемых системах ZrO_2-CeO_2(Sc_2O_3,Y_2O_3)-Al_2O_3 получены различными методами низкотемпературного синтеза: по золь-гель технологии, совместной кристаллизации, обратного соосаждения с применением элементов криотехнологии и ультразвуковой обработки.

На основе соосажденных порошков заданного состава с размером частиц 3-5 нм синтезированы и исследованы нанокристаллические керамические материалы при 1400-1500ºС.

Определены структурно-кристаллические свойства полученных образцов керамики; в системе ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3 получены твердые растворы с тетрогональной кристаллической структурой.

В результате проведенной работы были исследованы физико-химические и механические свойства полученных керамических композитов. Полученная нанокерамика в данных системах имеет размеры кристаллитов 20-60 нм, открытую пористость 1-4%, коэффициент термического расширения от $9{,}5\cdot10^{-6}$-$12{,}23\cdot10^{-6}$, прочность при изгибе 550-800 МПа, с удельной поверхностью порошков от 25-60 $м^2$/г.

С помощью компьютерного моделирования предложена энергетическая модель процессов кислородно-ионного транспорта в твердом растворе состава 88 мол. % ZrO_2-12 мол. % CeO_2, рассчитаны структурные, механо-прочностные, электрофизические характеристики ячейки данного твердого раствора.

ПРИМЕНЕНИЕ СРЕДСТВ DATA MINING ПРИ СОЗДАНИИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

С.В. Абруков

Чувашский государственный университет имени И.Н.Ульянова, г. Чебоксары, abrukov@yandex.ru

В настоящее время накоплено много экспериментальных данных о свойствах и характеристиках различных наноматериалов. Вопрос заключается в следующем – можно ли их обобщить и представить в виде модели, позволяющей предсказывать характеристики ранее не исследованных наноматериалов?

Очевидно, что характеристики наноматериалов связаны с составом и видом компонентов наноматериала, технологией изготовления, формой и размером. Вопрос – как мы можем обобщить эти связи в виде вычислительной модели, позволяющей определять характеристики наноматериала без проведения дополнительных экспериментов?

Еще более важным является вопрос – можно ли создать модель, которая позволяет предсказать, каким должен быть наноматериал (состав, компоненты, размеры) и с помощью какой технологии он должен быть создан, чтобы обеспечить требуемые свойства и характеристики?

В данной работе представляются первые результаты применения средств Data Mining (DM) для создания такого рода моделей, основанных на экспериментальных результатах по вольт-амперным характеристикам нанопленок линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) с внедренными в него атомами металлов и неметаллов. Данные пленки впервые получены в Чувашском госуниверситете с помощью уникальной технологии, защищенной патентом, с использованием ряда «ноу-хау». Данное направление работ может представлять большой интерес для твердотельной электроники, в частности при создании «холодных» эмиттеров.

DM - комплекс современных («интеллектуальных») методов анализа данных. DM включает в себя методы предварительной обработки данных, метод «дерева решений», искусственные нейронные сети (ИНС), самоорганизующиеся карты Кохонена и др. В данной работе ИНС играли главную роль с точки зрения создания многофакторных вычислительных моделей, которые позволяют прогнозировать свойства наноматериалов.

К настоящему времени нами создана обобщающая многофакторная вычислительная модель “Вольт-амперные характеристики ЛЦУ”. Она позволяет предсказывать вольт-амперную характеристику любого нового сорта ЛЦУ, а также решать обратную задачу – какие элементы, по какой технологии, и в пленку какой толщины надо внедрять элементы, чтобы обеспечить требуемую крутизну вольт-амперной характеристики и ток насыщения.

Презентация работы будет включать демонстрацию использования средств DM на основе наших данных по свойствам ЛЦУ. Она также может включать в себя демонстрацию использования средств DM на основе данных участников данной конференции, если они пожелают это.

Мы полагаем, что средства DM могут позволить существенно увеличить значение уже полученных экспериментальных результатов, а также получить новые “экспериментальные” результаты и выявить новые неизвестные ранее закономерности свойств наноматериалов.

МЕТОД ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ СВЕРХСТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ С ОТНЕСЕНИЕМ К ТИПУ РЕШЕТКИ БРАВЕ И ГРУППЕ СИММЕТРИИ

А.В. Дзябченко

Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва
adz@cc.nifhi.ac.ru

Многие особенности наноструктурированных материалов могут быть поняты на основе представлений о сверхструктурном упорядочении. Сверхструктуры – это класс производных структур, узлы решетки которых являются подмножеством решетки основной структуры. Сверхструктуры возникают в результате частичной потери трансляционной симметрии в решетке основной структуры при замене части атомов атомами другого сорта. Так, многие структуры интерметаллических соединений могут рассматриваться как сверхструктуры на основе ГЦК решетки, поскольку содержат разносортные атомы в позициях, отвечающих узлам основной решетки, хотя узлами сверхструктурной решетки, вообще говоря, не являются. Сверхструктуры могут возникать и в однокомпонентных системах в результате искажений решетки, вызванных фазовым переходом второго рода. Модулированные фазы также являются сверхструктурами, в которых имеет место закономерное изменение некоторого структурного параметра с периодом кратным (или даже несоразмерным) периодам основной решетки.

Состав и физико-химические свойства сверхструктурных состояний кристаллов, а также условия их образования, могут быть поняты и спрогнозированы на основе теории и модельного расчета. Методология моделирования термодинамически стабильных состояний сплавов включает три основных этапа. Первый этап – геометрический – заключается в генерации сверхструктур, производных от заданной базовой структуры. В сплавах типа замещения геометрия базовой структуры соответствует структуре чистого основного компонента. Второй этап – это симметрийный анализ, целью которого является характеризация сверхструктур, найденных на предыдущем этапе, с точки зрения федоровской группы симметрии. Наконец, третий этап – энергетический, на котором формальные геометрические сверхструктуры получают оценку с точки зрения энергетики. В настоящей работе предложен алгоритм перечисления сверхструктур кристаллов, включающий (а) конструирование сверхрешеток с помощью целочисленных матриц нормальной формы Эрмита; (б) генерацию сверхструктур путем маркировки узлов основной решетки с отбором неповторяющихся решений; (в) приведение примитивной ячейки сверхрешетки к ячейке Ниггли; (г) отнесение сверхрешетки к типу решетки Браве и преобразование к базису осей этой решетки; (д) вычисление федоровской группы симметрии сверхструктур с применением программы численного сравнения структур CRYCOM [1]. Представлены таблицы геометрических и пространственно-групповых характеристик сверхрешеток, производных от структур с ГЦК, ОЦК и ГПУ типом решетки. В качестве приложения дана интерпретация критических составов, наблюдаемых в исследованиях питтинговой коррозии сплавов Fe-Cr, как отвечающих условиям образования упорядоченных сверхструктур с характерной кристаллографической симметрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00993).

Литература: 1. Dzyabchenko A.V. // Acta Crystallogr. 1994, B50. 414-425.

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ 12Х1МФ И 25Х1М1Ф С НАНОСТРУКТУРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ И ЗНАКОПЕРЕМЕННОМ ИЗГИБЕ

П.В. Ясний[1], П.О. Марущак[1], С.В. Панин[2], В.П. Сергеев[2], П.С.Любутин[1], И.В. Власов[1], М.А. Полтаранин[1], А.П. Сорочак[1], И.В. Коноваленко[1], Д.Я. Баран[1]

[1]Тернопольский национальный технический университет им. Ивана Пулюя, г. Тернополь, Украина

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

В настоящее время широко используется наноструктурирование поверхности материалов, с целью повышения ее физико-механичских свойств. Одним из наиболее перспективных способов получения нанокристаллических материалов является ионно-плазменное вакуумно-дуговое напыление. В тоже время, структура и свойства нанокристаллических покрытий зависят от методов и режимов нанесения покрытий, типа и структурных свойств материала подложки.

Циркониевые покрытия обладают рядом уникальных свойств и являются перспективными материалами для применения в металлургической и энергетической промышленности. Они обладают высокой твердостью, износостойкостью. В то же время достаточно слабо изученной остается влияние силовых факторов на свойства таких покрытий при мало и многоцикловом нагружении. Более того, циклическая наработка, как правило, вызывает ухудшение свойств материалов, что приводит к деградации их свойств.

В работе проведено исследование и обобщение результатов циклического деформирования и разрушения образцов сталей 12Х1МФ и 25Х1М1Ф с циркониевым покрытием при циклическом растяжении и знакопеременном изгибе. Анализировали влияние циклической наработки на закономерности деформирования и разрушения образцов на различных структурных/масштабных уровнях, рассматривая его как последовательный процесс накопления повреждений в материале. При этом, выявленные закономерности деформации и разрушения трактуются с позиции механики разрушения и физической мезомеханики. Переход от циклической наработки к разрушению рассматривается с точки зрения квазистатического деформирования материала с накопленными повреждениями структуры.

Показаны общие закономерности мало- и многоцикловой усталости образцов сталей 12Х1МФ и 25Х1М1Ф при частотах нагружения f = 1 Гц и f = 10 Гц. Показано, что концепция многоуровневого деформирования и разрушения адекватно отражает кинетику накопления повреждений поверхности исследованных материалов, в том числе с нанопокрытием. При циклическом деформировании в материале создается развитая иерархия структурных уровней пластической деформации, которые обуславливают самосогласованное циклическое деформирование всего объема материала.

Механизмы циклического разрушения сталей 12Х1МФ и 25Х1М1Ф с покрытием зависит от типа концентраторов напряжений и размеров образцов и определяется остаточным запасом пластичности положки и уровнем фрагментации покрытия. Показано, что в условиях малоцикловой усталости покрытие снижает усталостную прочность. В многоцикловой области покрытие обеспечивает торможение накопления локальных пластических сдвигов и уменьшает влияние множественного растрескивания, приводящего к концентрации микродефектов и образованию зон локализации деформаций.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОТРАЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА Fe-Zr-B ПРИ ОСВЕЩЕНИИ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОМ

С.С. Звягина[1], В.А. Ермишкин[1], Н.А. Минина[1], Н.Л. Федотова[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, eva@imet.ac.ru, minina@imet.ac.ru,*

[2]*Центральный научно-исследовательский институт чёрной металлургии им. И.П. Бардина, г. Москва*

Ранее проведенные исследования показали, что в основе элементарных актов отражения видимого света от поверхности материалов лежат фотон-электронные взаимодействия. Для изучения отражающей способности видимого света от поверхности материалов был разработан метод фотометрический анализа структурных изображений (ФАСИ), который позволяет в наглядной форме представить информацию об исходном состоянии исследуемой поверхности и о спектрах яркости отражения от нее видимого света, а также об их изменениях в результате внешнего энергетического воздействия любой природы. Однако представляет интерес выяснить, каким образом на полученные количественные оценки отражающей способности в различных интервалах яркости спектра может повлиять освещение поверхности материала монохроматическими источниками света разной цветности. В качестве монохроматоров использовались фильтры красного, зеленого и фиолетового цвета, через которые пропускали видимый свет, который ранее использовали в экспериментах по исследованию отражательной способности поверхности материалов. Освещение поверхности материалов монохроматическим светом было использовано в экспериментах по изучению влияния интенсивности магнитного поля на их отражающую способность. Для количественной оценки отражающей способности поверхности исследуемых объектов в этой серии экспериментов был использован фотометрический анализатор структурных изображений. Предварительно была проведена серия тарировочных экспериментов для построения зависимости напряженности магнитного поля от силы тока в соленоиде, который использовался в качестве источника для генерации магнитного поля, воздействующего на образцы. Эксперименты проводились на образцах из наноструктурного сплава системы Fe-Zr-B. Сплав был нанесен в виде тонкого покрытия на поверхность алюминиевой фольги. Толщина покрытия составляла 5 мкм. В виду того, что процессы отражения света от поверхности металлических образцов согласно данным металлооптики локализованы в поверхностном слое толщиной 10-15 нанометров, такая толщина покрытия должна была исключить влияния на результаты экспериментов материала подложки. Результаты проведенных экспериментов обнаружили качественное сходство с теми, которые были получены при изучении влияния магнитного поля на спектры яркости отражения от исследуемой поверхности материала видимого света. Была отмечена локализация интервала с повышенной спектральной плотностью яркости отражения, положение которого в спектре смещалось в зависимости от цвета падающего на поверхность образца света. Установлено, что с повышением напряженности магнитного поля выше определенного уровня, зависящего от цвета используемого освещения спектральная плотность яркости отражения падает и остается в дальнейшем примерно на постоянном уровне. После прекращения действия магнитного поля спектры яркости отражения не возвращаются к исходным. В них сохраняются необратимые изменения.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЁКЛА СОСТАВОВ $XBi_2O_3*(100-X)B_2O_3$ (X = 2;20)

О.В. Усович, Л.А. Трусов, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г.Москва,
usovich@gmail.com

Стёкла в системе Bi2O3-B2O3 обладают низкими температурами плавления (600 – 800°C), широкой областью стеклования, высокими показателями преломления (1.9 – 2.3), а также проявляют нелинейные оптические свойства, что делает их перспективными материалами для оптоэлектроники [1]. В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ИК-области (1100 – 1400 нм) [2], которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности [3]. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна. Существует множество предположений о природе этих центров, среди них радикалы BiO, Bi+, Bi+3, Bi+5 и т.д.

В настоящей работе были изучены стёкла составов xBi2O3*(100-x)B2O3 (x = 2; 20). Данные стёкла были получены методом закалки расплава. Цвет образцов сильно зависит от температуры расплава: бледно-жёлтый при 1000°C, розовый при 1100 - 1200°C и темно-коричневый при 1300 – 1400°C (для x = 20). Окраска стёкол связана с химической природой висмута в образцах. Потемнение стёкла как правило связывают с образованием наночастиц металлического висмута [4].

Образцы были исследованы оптическими методами (спектры диффузного отражения, ИК-спектроскопия), методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, EXAFS-спектроскопией, ДТА, РФЭС . Также была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ИК - области).

ДТА показал температуры стеклования в области 450°C и широкий интервал стабильности стеклообразного состояния (около 150°C).

Спектры диффузного отражения для xBi2O3*(100-x)B2O3 (x = 2) показали наличие характерного пика поглощения в области 500 нм, что связано с наличием висмута в системе. Для x = 20 пик в области 500 нм менее четко выражен. Для обоих составов характер пиков поглощения меняется с ростом температуры синтеза стёкол.

Для стёкол состава 2Bi2O3*98B2O3 наблюдается люминесценция в ближней ИК-области (900-1100 нм), слабая люминесценция присутствует и в красной области видимого спектра. Стёкла, полученные при низкой температуре, люминесценции не проявляют.

Для стёкол 20Bi2O3*80B2O3 люминесценция наблюдается только в видимой области (400-500 нм).

Анализ методами XANES и РФЭС показал, что в образцах стёкол преобладает висмут в степени окисления 3+.

Литература:

1. P. Becker, Cryst. Res. Technol. 2003, 38, 1, 74.
2. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 19, 3325.
3. Л.И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, Журнал радиоэлектроники 2009, 3, 1.
4. S. Khonthon et al., Optical Materials 2009, 31, 1264.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОГО ЭЛИНВАРА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ

С.А. Оглезнева, М.Н.Порталов

Научный центр порошкового материаловедения, г.Пермь
osa@pm.perm.ac.ru

Порошковые элинвары пока не имеют масштабного производства ввиду того, что свойства данного материала существенно зависят от чистоты и гомогенности структуры и несмотря на высокую стоимость прецизионных сплавов и очевидные преимущества порошковой металлургии, первый порошковый элинвар появился лишь в конце 80-х – начале 90-х гг. XX века. Проблема повышения плотности и гомогенизации структуры порошковых элинваров может быть решена путем применения нанопорошков для активации процесса спекания.

Целью исследования являлось получение порошкового сплава, близкого по свойствам к литому сплаву марки 44НХМТ, - с низкими значениями пористости, высокими значениями прочности и модуля упругости и низким температурным коэффициентом частоты. В качестве основы сплава использованы порошки железа распыленного марки ПЖРВ 2.200.28 с размером частиц 160 – 200 мкм, карбонильного марки ВС с размером частиц 3 – 5 мкм.

Для активации процесса спекания с целью понижения пористости и повышения механических свойств порошкового сплава использовали дисперсные порошки, в том числе нанопорошки: титан вводили в виде гидрида титана, а также вводили порошок никеля с размерами 50-90 нм, который получали при восстановлении соли $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в атмосфере водорода при температуре 450 ^{0} С в течении 10 мин. Смеси порошков прессовали при давлении 600 МПа и спекали при температуре 1300 ^{o}С в вакууме, затем проводили закалку от температуры 910 ^{0}С и старение при 600-700 ^{0}С, 3 часа. С целью формирования гомогенной и беспористой структуры элинвара, были исследованы диффузионные процессы в системах «железо – никель» в зависимости от времени спекания и дисперсности порошка железа. Установлено, что диффузия в системе железо-никель происходит активнее при температуре 900 ^{0} С, чем при 1100 и 1300 ^{0}С, зато более высокие температуры обеспечивают интенсификацию уплотнения материала. Поэтому спекание производили с предварительной изотермической выдержкой при 900 ^{0} С. Структура сплава после термообработки была двухфазной – твердый раствор $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ и дисперсная интерметаллидная фаза Ni_3Ti, размер зерна - 20 мкм. Наименьшую пористость (2 %), максимальную прочность (до 1100 МПа) и вязкость разрушения (до 110 МН/м$^{3/2}$) свойств имели образцы на основе карбонильного железа с добавками нанопорошков. Измеренный по резонансным частотам в диапазоне 156350 – 119000 Гц модуль упругости составил 190 МПа, что соответствует значениям для литых элинваров.

Введение нанопорошков в незначительных количествах значительно активизирует уплотнение, повышает степень гомогенности и физико-механические свойства, что позволяет исключить дополнительные операции предварительного спекания и калибрования, иногда применяемые для улучшения свойств.

ФУЛЛЕРЕНЫ В ПОРОШКОВЫХ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

В.Н. Анциферов, Л.М. Гревнов, М.Ф. Торсунов

Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь
kpmc@pm.pstu.ac.ru

Исследована структура и фазовый состав порошковых сталей до и после интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Методом рентгенофазового анализа установлено, что в композициях состава железо – чугун в процессе жидкофазного спекания произошел синтез фуллеренов на основе С60. Исследуя структуру образца на сканирующем растровом электронном микроскопе при увеличении 12000 крат с использованием рентгеноспектральной приставки были обнаружены линзообразные углубления, внутри которых располагалась углеродсодержащая фаза. Результаты комбинированных исследований с использованием рентгенографического метода, рентгеноспектрального анализа и сканирующего электронного микроскопа позволяют считать, что такой углеродсодержащей фазой является металлофуллерит.

Показано, что обработка спеченных образцов методом ИПДК приводит к резкому ослаблению интенсивности дифракционных линий фуллеренсодержащей фазы. Установлено также значительное измельчение зеренной структуры в результате ИПДК.

Обработка результатов исследования фуллеренсодержащих образцов Fe+ чугун после ИПДК показала, что средний размер ОКР у образцов после ИПДК составляет 65 нм, тогда как у исходных образцов этот параметр был равным 130 нм. Величина микроискажений II рода у деформированных образцов составила $(\Delta a/a)\cdot 100 = 0{,}10$, что примерно на порядок выше по сравнению с исходными образцами.

Показано, что динамическое горячее прессование композиции железо-графит приводит к синтезу фуллеренов по всему объему деформированного образца. Искажения II рода в деформированном образце составляют $\Delta a/a)\cdot 100 = 0{,}50$, размер ОКР - 10 нм. В исходном состоянии 0,03 и 30 нм соответственно.

СЕКЦИЯ 5 – НАНОКОМПОЗИТЫ

ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛОВ

И.В. Мелихов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
melikhov@radio.chem.msu.ru

Типичный маршрут получения наноматериалов состоит в выделении нанодисперсного вещества из высокопересыщенных сред с последующим его многостадийным модифицированием. Маршрут организуют так, чтобы обеспечить заданные свойства нанокристаллов и нужное их расположение в пространстве путем термической, механической, химической и радиационной обработки. На всех стадиях образования и модифицирования вещества действует условие сохранения числа нанокристаллов, находящихся в данном состоянии: в закрытой системе убыль числа нанокристаллов в данном состоянии равна суммарной прибыли их числа во всех разрешенных состояниях.

При современных требованиях к наноматериалам состояние каждого нанокристалла на каждой стадии целесообразно характеризовать параметрами $\vec{X} = \{x_i\}$ (x_i - масса, размер, координаты центра массы, расстояние от ближайших соседних нанокристаллов и т.д.), а состояние вещества - функцией $\varphi(\vec{x},t)$ распределения нанокристаллов по состояниям в любой момент t получения и использования материала. С помощью функции распределения условие сохранения можно представить в виде

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i}\left[-G_i\varphi + \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j}\left(G_{ij}\varphi\right)\right] + Q,$$

где G_i и G_{ij} - скорость направленного изменения x_i и коэффициент флуктуации свойств частиц, Q - интенсивность ухода нанокристаллов в агрегаты и примесные тела. Данное уравнение применимо на всех стадиях, причем величины G_i, G_{ij} и Q скачкообразно изменяются при переходе от стадии к стадии. Конечная же функция $\varphi(\vec{x},t)$ данной стадии является начальной функцией следующей стадии.

Некоторые из функций G_i и G_{ij} известны, но имеющейся информации недостаточно для определения общего их вида. Чтобы недостающую информацию накопить, необходимо реализовать особое направление поиска, которое можно назвать эволюционным материаловедением.

При накоплении такой информации исследование можно организовать так, чтобы каждый этап работы завершать получением материалов с широким диапазоном свойств. Например, в результате изучения образования первичных нанокристаллов можно получать коллоидные растворы, суспензии и пасты, в которых преобладают индивидуальные нанокристаллы. При изучении роли термической обработки можно получить микроскопические агрегаты нанокристаллов, гранулы и керамические тела, в которых составляющие их нанокристаллы проявляются в заданной степени, и т.д. Все это доказано экспериментально.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НАНОЧАСТИЦАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.И. Костиков, В.Ю. Лопатин, Е.В. Чебрякова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

vikost@bk.ru, lopatin63@mail.ru, chebryakovaev@gmail.com

Научная работа направлена на исследование упрочнения алюминиевой матрицы частицами ZrO_2 при обработке в центрифуге. Выбор состава КМ определяется тем, что в этой системе вторая фаза, имеющая размер частиц менее 1 мкм, не растворяется в матрице, и на границе между ними соответственно не возникает межфазный слой.

КМ получали методом механического замешивания наноразмерных частиц тугоплавких соединений в расплав. Отливки разрезали на образцы, прокатывали и подготавливали для исследования механических свойств.

Микроструктурный анализ выявил, что наночастицы располагаются не по границам зерен, как предполагалось ранее, а внутри них. Размер зерен алюминия растёт с увеличением коэффициента гравитации, а также с увеличением содержания наночастиц. Это связано с тем, что с увеличением количества частиц большее их число оказывается внутри критического зародыша. Таким образом, наночастицы, находясь внутри зерна, не препятствуют его росту. Кроме того, меняется и форма зерна – оно становится более вытянутым под воздействием центробежных сил.

Обнаружено, что концентрация частиц наноразмерного упрочнителя увеличивается по мере приближения к внешней поверхности кристаллизатора, кроме того повышается и твердость матрицы, что связано с изменением формы зерна.

При исследовании образцов на растяжение был обнаружен перегиб в районе 3 % добавок. До 3 % материал упрочняется согласно классической теории дисперсного упрочнения, в результате которой по мере увеличения количества частиц, то есть уменьшения расстояния между ними, затрудняется движение дислокаций, что увеличивает прочность КМ. Далее армирование является неэффективным.

При определении относительного удлинения образцов было выявлено, что пластичность уменьшается по мере увеличения концентрации ZrO_2.

Зависимость прочности на изгиб от содержания ZrO_2 имеет ярко выраженный минимум, не характерный для дисперсно-упрочнённых материалов. В районе 0,1 – 0,2 % ZrO_2 предположительно (согласно теории, недавно разработанной в научной школе академика И.Ф. Образцова) имеется максимум. Максимум объясняется градиентной моделью межфазного слоя, в соответствии с которой вокруг каждой наночастицы образуется искажённое состояние решётки, то есть создаются микронапряжения. При больших содержаниях упругие напряжения релаксируют и прочность падает.

Аналогичная ситуация наблюдается и при определении модуля на изгиб, при этом полученные данные по значительно превышают стандартное значение для алюминия. Таким образом, для наноразмерных добавок ZrO_2 была обнаружена принципиально новая, отличная от ранее изученного, зависимость прочности и модуля на изгиб от содержания.

В дальнейшей работе по данной теме особое внимание планируется уделить упрочнению малыми количествами фаз-добавок и экспериментальному подтверждению теории И.Ф. Образцова.

ВОДОРОД В НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛАХ

Р.А. Андриевский

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка
ara@icp.ac.ru

Взаимодействие водорода с материалами – традиционная проблема материаловедения, в которой можно выделить по крайней мере три пика особого внимания:

- запросы атомной промышленности (получение порошков урана, тория, циркония и др. путем гидрирования; разработка эффективных замедлителей и отражателей; взаимодействие с водородной плазмой в термоядерных реакторах);
- водородная хрупкость и водородное легирование применительно к конструкционным материалам;
- аккумулирование водорода в связи с запросами водородной энергетики.

Ко всему этому следует добавить широкий интерес к поведению водорода в материалах со стороны специалистов в области химии и физики твердого тела. В настоящее время в связи с развитием наноструктурного подхода в материаловедении естественно возникла проблема поведения водорода в наноструктурах (металлах, сплавах, интерметаллидах, соединениях типа аланатов, полупроводниках, диэлектриках и нанокомпозитах на их основе). С учетом многообразия форм этих объектов (наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки, графены, пленки и т.д.) вполне очевидно, что анализ проблемы в целом выходит за рамки одного доклада и настоящее сообщение будет посвящено лишь металлическим наноструктурам.

Рассмотрены особенности синтеза водородных наноматериалов на основе металлов, сплавов и интерметаллидов. Особое внимание уделено магнию и его соединениям, гидриды которых характеризуются высоким содержанием водорода. Рассматривается влияние высокоэнергетического размола, коллоидного синтеза и методов интенсивной пластической деформации (кручения при высоких давлениях, равноканального углового прессования и пакетной прокатки) на уменьшение размера частиц и зерен, а также на особенности абсорбции и десорбции водорода. Эти вопросы анализируются также применительно к наноструктурным пленкам. Подчеркивается возможность значительного улучшения сорбционных характеристик магния и его сплавов за счет наноструктуры, но оптимальные эффективные методы её создания нуждаются в дополнительных исследованиях.

На примере систем Pd-H_2, Ti-H_2, FeTi-H_2 и $LaNi_5$-H_2 рассматривается изменение диаграмм состояния в наноинтервале. Обобщены сведения о структуре, электронном строении и физико-химических свойствах наногидридов. Подчеркнуты малоисследованные вопросы и перспективы применения.

Литература.

1. Р.А. Андриевский. Водород в наноструктурах. Успехи физических наук 177, 721-735 (2007).

2. Р.А. Андриевский. Водород в металлических наноматериалах. Успехи химии, в печати.

ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИНВЕРТИРОВАНИЕМ ОПАЛОВОЙ РЕШЕТКИ

Г.А. Емельченко, А.А. Жохов, В.М. Масалов

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка
emelch@issp.ac.ru

Наноструктурные углеродные материалы находят широкое применение во многих областях техники. Наиболее активно развиваются направления, связанные с портативными источниками питания в микроэлектронике, накопителями энергии, компонентами силовых импульсных устройств и других приборов, где существует необходимость быстродействующего источника энергии. Важнейшими параметрами углеродных материалов, используемых в электрохимических источниках питания в качестве электродов, являются площадь поверхность, размеры и топология пор. Взаимосвязанная система микро - и мезопор в сочетании с высокой площадью поверхности электродов повышают выходные характеристики устройств. Среди способов получения наноструктурных углеродных материалов матричный метод синтеза (метод шаблонов) обладает наибольшими возможностями по контролю и управлению пористой структурой материала. Этот метод основан на заполнении теми или иными веществами правильных решеток пустот в природных или искусственных матрицах-кристаллах, например, опалов. В данной работе исследованы синтез, морфология и структурные характеристики углерода и нанокомпозитов SiC/C с решеткой инвертированного опала. Образцы готовили методом высокотемпературной термохимической обработки опаловых матриц, заполненных углеродными соединениями, с последующим растворением из них диоксида кремния.

На поверхности такого образца на глубину до 50 микрон отсутствует регулярная микроструктура, заметны лишь кольцевые фрагменты вокруг мест соприкосновения шаров диоксида кремния. Все срезы в глубине образца демонстрируют периодическую структуру, представляющую собой трехмерную реплику пустот исходной опаловой решетки. На Рис. 1 показаны прямой опал, заполненный углеродом (а) и срез грани (111) инвертированного опала SiC/C после травления в растворе HF (б). На снимках (Рис. 1б) хорошо видны пустые полусферы с отверстиями овальной формы, указывающие на места соприкосновения шариков SiO_2 в исходной опаловой структуре. Толщина пустых оболочек, оцененная по снимкам СЭМ, варьирует от 4 nm до 10 nm. Удельная площадь поверхности, измеренная методом BET, зависит от размера шариков диоксида кремния и температуры обработки и варьирует в интервале 180 – 430 $м^2/г$. Размеры микропор 1,1 нм, мезопор 4 - 20 нм. Общий объем пор достигал 0.8 $см^3/г$. Определен фазовый состав и выполнен дифференциально-термический анализ композитов.

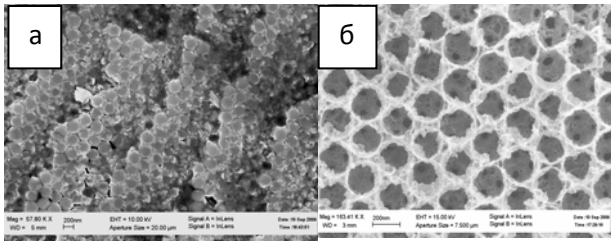


Рис. 1 Прямой опал, заполненный углеродом (а) и срез грани (111) инвертированного опала SiC/C после травления в растворе HF (б) (СЭМ).

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТИТАН-УГЛЕРОД

М.Б. Иванов, С.С. Манохин, Д.А. Нечаенко, Ю.Р. Колобов.

Научно-образовательный и инновационный Центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, г. Белгород

Ivanov.Maxim@bsu.edu.ru

Титановые сплавы относятся к материалам, в которых дисперсное и дисперсионное упрочнение практически не реализовано, что связано с высокой химической активностью самого титана. Существуют единичные попытки создания дисперсно-упрочненного титана частицами оксидов редкоземельных металлов, однако практического использования они не получили. Другие элементы, традиционно используемые в металлургии с целью формирования дисперсных частиц в металлических материалах (углерод и азот) в большинстве случаев в материаловедении титана считаются вредными, в том числе по принципу снижения вероятности появления неметаллических включений в изделиях ответственного назначения.

Несмотря на устоявшееся мнение об углероде в титане, как о вредной примеси, на практике он широко применяется для повышения эксплуатационных характеристик многих титановых сплавов. Так допустимое содержание углерода в основных «морских» сплавах ПТ3В, 5В, 37, разработанных в ЦНИИ «КМ «Прометей», составляло 0,05-0,14 %. В 80-х в Великобритании корпорациями IMI Titanium Ltd. и Rolls-Royce был разработан сплав IMI 834, нашедший широкое использование в качества материала лопаток газотурбинных двигателей. Повышения жаропрочности удалось добиться только при введении в сплавы-предшественники углерода в количестве 0,05-0,1 вес. %.

Одним из ярких примеров положительного влияния углерода на формирование комплекса свойств титана является полученный методами интенсивной пластической деформации наноструктурированный сплав ВТ1-0 (технически чистый титан). Создаваемая пластической деформацией структура в этом сплаве сохраняется в процессе термических обработок благодаря снижению подвижности границ зерен дисперсной фазой, природа которой выясняется в настоящее время, однако большинство исследований указывают на карбид титана.

В оригинальной работе на примере трех альфа-сплавов титана (иодидный, ВТ1-0, Grade 4) с различным содержанием углерода показано, что полного растворения карбидов при концентрации углерода до 0,1 % вес. удается добиться только отжигом при температуре выше полиморфного превращения (Тпп). При замедленном охлаждении до температуры на несколько десятков градусов ниже Тпп происходит выделение дисперсной карбидной фазы с пластинчатой морфологией. Методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показано, что элементный состав частиц представлен только титаном и углеродом. Данные высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии указывают на существование ГЦК подрешетки титана в карбидах, при этом для частиц и матрицы выполняется ориентационное соотношение Нишиямы-Вассермана (011)ГЦК || (2110)ГПУ, известное для сплавов на основе титана как соотношение Блэкбёрна.

Установлено, что оптимальная термическая обработка, целью которой является получение нанокомпозита на основе титана с дисперсным упрочнением карбидной фазой, способна повысить прочность нелегированного титана не менее чем на 30 %.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ

М.Н. Перельмутер

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, г.Москва
perelm@ipmnet.ru

Рассматривается модель прочности нанокомпозита, содержащего нанотрубки, погруженные в полимерную матрицу. Предполагается, что зона адгезионного взаимодействия нанотрубки и полимерной матрицы представляет собой тонкий промежуточный слой, посредством которого внешняя нагрузка передается от матрицы к нанотрубке и который обладает сопротивлением только по отношению к действию сдвиговых напряжений и имеет заданную кривую деформирования. Напряженное состояние нанотрубки и полимерной матрицы определяется в предположении, что нанотрубка представляет собой цилиндрическое волокно, погруженное в безграничную полимерную матрицу, а смещения вдоль оси нанотрубки при действии внешних нагрузок много больше остальных компонент смещений нанотрубки и матрицы. При этих допущениях напряженное состояние нанотрубки является одноосным. Кривая деформирования промежуточного слоя аппроксимируется билинейной зависимостью с ветвями упрочнения или разупрочнения.

Система дифференциальных уравнений для определения осевых смещений нанотрубки следует из уравнений равновесия при одноосном напряженном состоянии. Решение системы дифференциальных уравнений с учетом соответствующих граничных условий на концах нановолокна и дополнительных условий непрерывности и совместности в точках возможной смены закона деформирования или начала отслоения позволяет получить распределения осевых смещений и нормальных напряжений в нанотрубке и касательных напряжений в промежуточном слое между нанотрубкой и матрицей.

Предложенная механическая модель межфазного взаимодействия нанотрубки и полимерной матрицы учитывает зависимость граничных сдвиговых напряжений (и, следовательно, адгезионных параметров) от смещений оси нанотрубки, упругих свойств полимерной матрицы и нанотрубки, а также толщины адгезионного слоя между матрицей и нанотрубкой.

Представлены зависимости напряжений в нанотрубке и промежуточном слое при различных сочетаниях механических свойств полимерной матрицы и нанотрубки. Выполнено сопоставление с экспериментальными данными. Выполнен параметрический анализ влияния геометрических и механических параметров модели на напряженное состояние нанотрубки и промежуточного слоя. Найдены асимптотические оценки для напряжений для случаев малой относительной жесткости промежуточного слоя или относительно длинного участка нанотрубки. Предложенная модель может быть использована при моделировании трещиностойкости и анализе прочностных испытаний нанокомпозитов.

СПОСОБ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ

В.И. Костиков, О.Д. Анисимов, В.Ю. Лопатин, Е.В. Чебрякова, Ю.В. Штанкин

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

vikost@bk.ru, lopatin63@mail.ru, chebryakovaev@gmail.com

В настоящее время при создании ряда изделий и узлов в машиностроении, судостроении, авиационной и ракетно-космической техники все большее применение находят высокопрочные и легкие композиционные материалы.

Одним из направлений в этой области является разработка сложных конструкционных композитов и технологий производства дисперсноупрочненных матриц на основе сплавов алюминия с малым (в том числе наноуровня) размером упрочняющих частиц, а также использование в качестве матриц промышленных алюминиевых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками (дисперсионно-твердеющих сплавов на основе алюминия).

Основными методами воздействия на процесс кристаллизации металлов и сплавов с целью улучшения качества литых заготовок являются изменение скорости охлаждения и использование дополнительных воздействий. В последние годы все более широкое применение получают процессы производства слитков и отливок из черных и цветных металлов и сплавов, сочетающие операции литья и приложения давления, вибрации, а также литья и наложения силового поля центрифуги.

Научная работа направлена на исследование упрочнения алюминиевой матрицы частицами ZrO_2 и получения за счет обработки в центрифуге материала с прочностью, превосходящей прочность композиционного материала (КМ) с легированными алюминиевыми матрицами и дисперсными фазами-упрочнителями.

Кристаллизация в поле центрифуги позволяет получать материалы, фазовый и структурный состав которых не соответствует классическим диаграммам состояния, построенным при давлении 1 атм. Наложение давления на расплав за счет сил инерции меняет взаимную растворимость фаз и создает условия для получения иных фаз, которые не могут быть получены в соответствии с диаграммами состояния.

В качестве матричного сплава был использован технический алюминий марки А99 для исключения влияния легирующих добавок и изучения механизма упрочнения от содержания и размера частиц упрочнителя. Для получения лигатур использовали порошок алюминия и нанопорошок ZrO_2.

КМ получали методом механического замешивания частиц в расплав в жидко-твёрдом состоянии. Полученные слитки переплавляли при температуре на 10 – 15 градусов выше температуры плавления исследуемого сплава с выдержкой в течение 10 – 40 минут.

Результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что имеется возможность получать металломатричные КМ, упрочненные дисперсными частицами наноразмеров, путем кристаллизации жидкого металла в поле центрифуги. Применение наночастиц тугоплавких соединений при создании КМ описанным способом позволяет получать большой эффект упрочнения пластичной матрицы без потери пластичности при малых концентрациях армирующей добавки.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Б.Н. Дудкин, А.Ю. Бугаева, Г.Г. Зайнуллин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Анализ теоретических и практических результатов по прочности керамических материалов различного состава позволяет сделать вывод, что она в значительной степени связана с размером керамического зерна материала. Формирование в керамике пластинчатых частиц со слоистой структурой и армирование керамики дискретными или непрерывными волокнами способствует увеличению трещиностойкости. Параметрами, чувствительными к микроструктуре материала, являются трещиностойкость и прочность на изгиб в меньшей степени.

Несмотря на то, что работы по получению керамических композитов, армированных волокнами оксидов металлов, ведутся достаточно давно, технология получения материалов такого класса почти не разработана. Предлагаемые для решения данной проблемы подходы аналогичны тем, что в настоящее время присутствуют в современных научно-технических работах (США, Япония, Южная Корея, Англия, Германия, Китай).

С использованием метода двухфазного золя получен новый керамический композиционный материал. Он состоит из корундовой матрицы, сформированной из нано и субмикрочастиц оксида алюминия, наполненной микрочастицами гексаалюмината лантана. Композит дополнительно усилен алюмооксидным нановолокном, поверхность которых модифицирована наночастицами диоксида циркония. Впервые золь-гель способом проведен не только синтез компонентов керамического композита, но сформирована микроструктура композита уже на стадии перехода – «золь – гель – ксерогель».

Изучение микроструктуры полученного композита проведено методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микрозондового анализа. Он показал, что наполняющие и армирующие элементы композита равномерно распределены по всему объему матрицы. Кристаллиты корунда (матрица) размером от 500 нм до 2 мкм имеют столбчато-призматическую форму с различным числом граней. Упрочняющими матрицу элементами являются слоистые частицы гексаалюмината лантана пластинчатого типа размером 3 – 6 мкм. Нановолокна оксида алюминия (поперечное сечение 50 – 100 нм) образуют тяжи между частицами, что способствует увеличению прочности материала на разрыв и изгиб.

Прочностные характеристики образцов такого керамического композита сопоставимы с характеристиками лучших образцов керамических материалов мирового уровня.

Композит тугоплавок, термостоек, превосходит по величине истираемости и коэффициента трения некоторые материалы мирового уровня. Он может быть рекомендован для использования в экстремальных условиях, перспективен для применения в узлах трения приборов точной механики.

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В.Е.Ваганов[1], В.Д.Захаров[1], В.Д.Бланк[2]

[1]Владимирский государственный университет, г. Владимир
[2]Технологический институт сверхтвердых новых углеродных материалов, г.Троицк
vaganovv@bossmail.ru

Создание и исследования новых углеродных материалов (УНМ), а также композиционных и сверхтвердых материалов на их основе представляет собой одно из магистральных направлений в современном физическом материаловедении. Целью данного исследования является изучение влияния структурно-морфологических особенностей УНМ, а также способов их подготовки для применения в качестве упрочняющей фазы композитов на основе меди, полученных методами порошковой металлургии. В качестве исходных УНМ использовали: смесь углеродных нановолокон и нанотрубок; углеродные нанотрубки с различным аспектным отношением и заданным распределением по размерам; углеродные нановолокна новой морфологии, отличающиеся развитой поверхностью. С целью поиска оптимальных путей получения порошковых композиций с равномерным распределением упрочняющей фазы по объему заготовки использовали следующие методы смешения и механоактивации: размол в планетарной мельнице стальными шарами при различных скоростях и времени обработки; в у-образном смесителе с твердосплавными размольными телами; ручным методом. Обработка осуществлялась как сухим, так и мокрым способом в защитной атмосфере и на воздухе. При мокром смешении порошок УНМ предварительно обрабатывался ультразвуком с последующим разделением по фракциям методом «пленочной экстракции». Полученную порошковую смесь компактировали по различным технологическим схемам с целью получения объемных заготовок. В качестве исходного медного порошка использовался порошок меди 78,87 Cu, 6М и наноразмерная медь. Исследование структуры исходных материалов и компактированных заготовок осуществляли методами оптической и электронной микроскопии. На основании структурных исследований можно заключить, что основными присутствующими фазами в объеме исследуемой заготовки являются медь и углеродосодержащая фаза. Другим важным выводом является отсутствие микроразмерных скоплений в виде не диспергированных УНМ. Наличие углеродосодержащей фазы различной структуры в составе композитов также было подтверждено методами комбинационного рассеяния света (КРС). Как правило, при создании композитных материалов ставится цель одновременного повышения механических и функциональных свойств, например теплопроводности. Существующие промышленные медные сплавы не могут обеспечить в ряде технологических задач необходимые значения теплопроводности без дополнительных конструктивных решений. Решения указанной проблемы заключается в создании композиционных материалов с УНМ, обладающих по различным теоретическим и экспериментальным данным экстремально высокими значениями теплопроводности. Выполненные исследования показали, что значения теплопроводности существенно зависят от плотности получаемых заготовок. Вместе с тем установлено определенное влияние морфологического и структурного типа УНМ на теплопроводность композита. Обсуждены возможные модели упрочнения и взаимосвязь структуры и температуропроводности углеродных нанокомпозитов.

МА СВС ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ Cu / ZrO_2

Т.Ф.Григорьева[1], А.И. Лецко[2], Т.Л. Талако[2], С.В. Цыбуля[3],
И.А. Ворсина[1], А.П.Баринова[1], А.Ф. Ильющенко[2], Н.З. Ляхов[1]

[1]Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск
[2]Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск
[3]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследована возможность получения композитов Cu/ZrO_2 комбинированием методов механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Первоначально в качестве прекурсора СВС использовался механокомпозит CuO/Zr, полученный после 20 с МА смеси стехиометрического состава, в котором, кроме исходных оксида меди и циркония, содержится незначительное количество закиси меди Cu_2O. СВС процесс в этой системе протекает также в режиме теплового взрыва, так что даже зафиксировать параметры горения в данном случае не удалось из-за инерционности применяемого оборудования.

Для того чтобы снизить скорость и температуру реакции в качестве восстанавливающего оксид агента можно использовать не чистый металл, а нанокомпозиты Cu/Zr, в которых металл-восстановитель распределён в инертной для реакции матрице.

В этой работе для восстановления оксида меди был использован механокомпозит, полученный путём механической активации смеси Cu + 20 мас.% Zr в течение 20 мин, причем цирконий предварительно диспергировался в атмосфере аргона в течение четырёх минут. размер частиц циркония при этом становится нанометрическим, что подтверждается результатами СЭМ.

Рентгенографические исследования продукта совместной активации смеси CuO + механокомпозит Cu 20 % Zr (состав смеси взят в расчёте на стехиометрическое соотношение оксида меди и циркония) в течение 4 минут показывают, что дифракционные отражения оксида меди сохраняются во всех случаях, хотя и значительно уширяются.

Механокомпозит CuO/Cu/Zr, полученный путем совместной активации смеси CuO + механокомпозит Cu 20 % Zr в течение 4 минут, был использован в качестве прекурсора для СВС.

СВС процесс с прекурсором CuO/Cu/Zr меняет механизм от взрывного взаимодействия между реагентами к стационарному горению, скорость которого составляла ≈ 2 мм/с, при этом скорость подъема температуры была порядка 730 °C/с. Температура горения 1044 °C.

Показано, что ультрадисперсные композиты Cu/ZrO_2 формируются при СВС, когда в качестве прекурсора применяется механокомпозит CuO / Cu / Zr.

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

С.М. Баринов, В.С. Комлев

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

Миллионы людей имеют функциональные нарушения, возникшие в результате патологических заболеваний костных тканей, таких как остеосаркома, остеомиелит, остеопороз, а также в результате травм и повреждений. В последние годы разработаны новые хирургические методы, которые позволяют спасти жизнь пациентам, но часто приводят к расширенным послеоперационным дефектам, снижающим качество жизни. Возвращение к нормальной жизни и понижение сроков реабилитации больных после хирургических операций на костных тканях является важной и актуальной социальной проблемой. Решение ее во многом зависит от разработки материалов, предназначенных для замещения или регенерации костных тканей. Наилучшим решением проблемы могло бы стать использование синтетических наноструктурированных материалов, из которых наиболее перспективными представляются кальций-фосфатная керамика и композиты на ее основе.

В ИМЕТ РАН проведен цикл исследований, направленных на разработку материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для новых медицинских технологий восстановления костных тканей. Изучены особенности синтеза фосфатов кальция с заданными химическим и фазовым составами и морфологией частиц методами осаждения из водных растворов и механоактивируемого взаимодействия. В широком диапазоне температур изучена термическая стабильность синтезированных веществ; установлено влияние их состава и способа синтеза на термическую стабильность. Разработан широкий спектр керамических наноматериалов на основе фосфатов кальция, различающихся по химическому, фазовому составу и структуре. Созданы основы технологии пористых кальций-фосфатных керамических матриксов для тканевой инженерии, характеризующихся контролируемой скоростью биодеградации в организме человека и высокой биосовместимостью. Изучены фундаментальные проблемы формирования структуры и свойств керамики на основе фосфатов кальция при физиологических температурах с использованием принципа реакционного твердения в вяжущих системах (костные цементы). Установлена возможность достижения высокопрочного состояния реакционно-связанной керамики, регулирования в широких пределах ее пористости, химического и фазового состава, механических свойств, времени схватывания и твердения. Проведены исследования по созданию наноструктурированных керамических и композиционных материалов, особенно подобных по структуре и свойствам костной ткани, в том числе по разработке материалов на основе прекурсоров минерализации апатита в организме, которые могут обладать имманентной остеоиндуктивностью.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00187-а, МК-235.2010.3 и проектом Программы ПРАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ БИОКОМПОЗИТА «УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ ТИТАН – НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ КАЛЬЦИЙ- ФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ» ДЛЯ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТОВ

Ю.П. Шаркеев[1], Е.В Легостаева.[1], А.Ю.Ерошенко[1], О.А.Белявская[1],В.К.Поленичкин[2], И.А.Хлусов[3]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г.Томск
[2]Новокузнецкий государственный институт усовершенствования врачей, г.Новокузнецк
[3]Сибирский государственный медицинский университет, г.Томск
sharkeev@ispms.tsc.ru[1] vkp@mail.ru[2] khl@ultranet.tomsk.ru[3]

Применение методов интенсивной пластической деформации позволяет успешно получать в объеме массивных заготовок металлов и сплавов однородное ультрамелкозернистое / наноструктурное состояние, обеспечивающее высокие физико-механические свойства по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. Вместе с тем имеются только отдельные примеры практического применения наноструктурированных металлических материалов, что во многом обусловлено невысоким верхним пределом термостабильности структуры и прежде всего механических свойств таких материалов. Поиск путей практического применения наноструктированных металлов и сплавов является не только важной, но и приоритетной задачей физического материаловеления.

В работе представлены результаты разработки длинномерных прутков титана ВТ1-0 в ультрамелкозернистом состоянии со средним размером элементов структуры менее 200 нм и однородной микроструктурой по всей длине прутка. Созданная структура обеспечивает механические свойства, сопоставимые со свойствами титановых сплавов, применяемых в медицине. В тоже время титан ВТ1-0 не содержит вредных для живого организма легирующих элементов как алюминий, ванадий, молибден и др. Верхний предел термостабильности структуры и механических свойств ультрамелкозернистого титана составляет 573 К, что и определяет наряду с высокими механическими свойствами и отсутствием вышеуказанных легирующих элементов его применение в медицине как материала для имплантатов.

Разработаны нанокристаллические кальций-фосфатные покрытия, формируемые на поверхности имплантатов микродуговым методом и обеспечивающие эффективную остеоинтеграцию имплантатов из ультрмелкозернистого титана с костной тканью. Выполнен комплекс биологических испытаний, что позволило определить требуемую морфологию поверхности имплантатов.

Выполнена разработка комплекта современных дентальных имплантатов из биокомпозита «ультрамелкозернистый титан – кальций-фосфатное покрытие» с принадлежностями и инструментами. Комплект имплантатов прошел успешно полный комплекс необходимых испытаний, включая клинические испытания на волонтерах в ведущих клиниках России.

Обобщен опыт десятилетний работы от научных исследований до разработки комплекса технологий и конкретных медицинских изделий.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ (ГИДРОКСИАПАТИТ И КАЛЬЦИТ) В МАТРИЦЕ БИОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н.А. Бульенков[1], Е.А. Желиговская[1], В.В. Клечковская[2]

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, г.Москва*

[2]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва*

lmm@phyche.ac.ru[1] *klechvv@ns.crys.ras.ru*[2]

Ранее было высказано предположение о том, что связанная вода играет ключевую роль в самоорганизации биологических и бионеорганических систем [1]. На основе этого предположения были изучены процессы образования костной ткани [2] и кристаллизации сульфидов металлов под легмюровскими монослоями из молекул жирных кислот [3]. В настоящей работе проведено структурное моделирование процесса самоорганизации композита из гидроксиапатита (ГА) и целлюлозы, вырабатываемой бактериями Acetobacter Xylinum (ЦАХ). Данный композит имеет практическое значение для фармакологии, а процесс его образования в водной среде из ГА и геля ЦАХ был исследован экспериментально [4]. Фибриллы ЦАХ являются кристаллической целлюлозой (КЦ) Iβ с боковыми гранями (110) и $(1\bar{1}0)$ [4], а структура пленок ЦАХ по данным рентгеновской дифракции представляет собой текстуру КЦ Iβ с гранью (110), параллельной поверхности водной питательной среды [5].

В настоящей работе рассмотрены метрические соотношения между параметрами различных граней КЦ Iβ и ГА и параметрами [6] кристаллического аппроксиманта структуры поверхностного слоя (ПС) воды на границе с газовой фазой. Оказалось, что параметры двух взаимно перпендикулярных направлений на грани (110) КЦ Iβ соразмерны параметрам двух соответствующих взаимно перпендикулярных направлений на структуре кристаллического аппроксиманта ПС воды. Это обусловливает хорошую смачиваемость грани (110) КЦ Iβ, ввиду чего каждая вновь синтезированная бактериями нить ЦАХ выстраивается этой гранью параллельно поверхности водной питательной среды. Это и приводит к образованию соответствующей текстуры, наблюдаемой экспериментально. Параметры различных граней ГА не соразмерны параметрам (110) и $(1\bar{1}0)$ КЦ Iβ, что делает невозможным эпитаксиальный рост граней ГА непосредственно на гранях целлюлозы. Тем не менее, параметры двух взаимно перпендикулярных направлений на грани $[11\bar{2}0]$ ГА и на ПС воды соразмерны между собой, что делает возможным эпитаксиальный рост грани $[11\bar{2}0]$ ГА на ПС воды, смачивающем грань (110) КЦ Iβ. Таким образом, в образовании композита из ГА и ЦАХ присутствие связанной воды также имеет решающее значение. Построены соответствующие структурные модели.

Построена структурная модель композита из целлюлозы II и кристаллизующегося на ней кальцита с участием связанной воды. Подобный процесс ранее наблюдался экспериментально [7].

1. Н.А. Бульенков // Биофизика. 2005. Т. 50. № 5. С. 934.
2. Phan Van An, N.A. Bulienkov // Materials Sc. Research Int. 2000. V. 6. No 1. P. 22.
3. Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2.
4. Ю.Г. Баклагина и др. // Высокомолек. соед., Сер. А. 2010. Т. 52. № 4. С. 615.
5. В.В. Клечковская и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 813.
6. Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская // Ж. физич. хим. 2006. Т. 80. № 10. С. 1784.
7. Zhi Zheng et al. // Crystal Growth and Design. 2007. V. 7. No. 9. P. 1912.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

С.В. Панин[1], Л.А. Корниенко[1], Т. Пувадин[2], С. Пирияон[2], Т. Мандунг[2], Н. Сонджайтам[2], Л.Р. Иванова[1], В.П. Сергеев[1], С.В. Шиилько[3]

[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
[2]Томский политехнический университет, г. Томск
[3]Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, г. Гомель
svp@ispms.tsc.ru

Исследовано влияние химической модификации, ионной имплантации и введения различных наполнителей (нано- и микро) на физико-механические и триботехнические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей дифференциальной калориметрии и электронной микроскопии исследованы надмолекулярная структура и пленки фрикционного переноса для ряда композитов, полученных армированием СВПМЭ нановолокнами С и Al_2O_3, наночастицами Cu и SiO_2, микрочастицами Al_2O_3 и AlO(OH)).

Показано, что химическая модификация порошков связующего и наполнителя, введением привитых малеиновым ангидритом порошков ПЭ и СВМПЭ обеспечивает изменение степени кристалличности, сохраняя физико-механические, и существенно повышая триботехнические свойства композита. Химическая модификация исходных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) определяет структурную организацию полимера.

Исследовано влияние нано- и микронаполнителей на фрикционно-механические свойства СВМПЭ. Установлено, что модификация СВМПЭ нановолокнами Al_2O_3 в пределах 0,1-0,5 масс. % обеспечивает существенное повышение прочности и многократное увеличение износостойкости. Модификация ультрадисперсными порошками Al_2O_3 (200-500 нм) в тех же объемах не приводит к заметному изменению триботехнических характеристик СВМПЭ. Наполнение СВМПЭ частицами микронных размеров (3-50 мкм) в объеме 20-40 масс. % приводит к повышению износостойкости исходного СВМПЭ, сравнимому с износостойкостью при малом содержании нановолокон. Показано, что нановолокна A_2O_3 и С вызывает формирование принципиально иной надмолекулярной структуры в сравнении с микронаполнителями. Исследованы типы надмолекулярных структур и эволюция пленок фрикционного переноса в зависимости от характера и объема наполнителя. Полученные фрикционно-механические характеристики СВМПЭ, модифицированного нано- и микронаполнителями, указывают на их различную способность к формированию переносного слоя. Так, большая площадь поверхности нанонаполнителей уже при малых (порядка 0,5%) объемах обеспечивает формирование пленки фрикционного переноса, определяющей высокую износостойкость и низкий коэффициент трения.

Проанализированы эволюция и состав пленки фрикционного переноса в зависимости от степени прививки, типа и состава наполнителей, а также дозы имплантированных ионов N^+. Определены оптимальные составы нанонаполнителей, обеспечивающие высокие механические характеристики и износостойкость, а также низкий коэффициент трения исследуемых антифрикционных композитов.

ЛАЗЕРНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ SiCN НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.Н. Демин[1], Г.Н. Грачев[2], Т.П.Смирнова[2], А.Л. Смирнов[2], М.Н. Хомяков[2]

[1]Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН,г. Новосибирск
[2]Институт лазерной физики СО РАН,г. Новосибирск
demin@che.nsk.su[1] grachev@laser.nsc.ru[2]

Новый метод плазмохимического осаждения с активацией исходных веществ плазмой CO_2 лазера в скоростном газовом потоке был применен для синтеза наноструктурированных пленок карбонитрида кремния на подложки из нержавеющей стали, титана с использованием паров гексаметилдисилазана (ГМДС, $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$) [1-3]. Проведены исследования по получению покрытий SiCN с использованием лазерно-плазменного камерного и бескамерного методов при одинаковых входных параметрах газовой смеси, мощности лазерной плазмы, температурах подложки. Бескамерный плазмохимический синтез открывает широкие возможности для практического приложения, так как позволяет наносить покрытия на больших площадях и сложных конфигурациях изделий. Скорость осаждения составляет 0.1-2.0 мкм/мин.

Проведены комплексные исследования методами локальной ИК-спектроскопии на отражение, электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, микротвердости покрытий, полученных при оптимальных экспериментальных условиях осаждения в камерном варианте плазмохимического синтеза.

Исследования ИК-спектров показали, что покрытия содержат Si-C (780 $см^{-1}$) и Si-N (960 $см^{-1}$) связи, причем, соотношение Si-C/Si-N растёт с увеличением температуры подложки.

По результатам характеризации поверхности слоя и включений в нее, определено, что полученные покрытия представляют собой аморфный композитный материал наночастиц (40–60 нм) с содержанием Si-C связей от 30 до 70ат%, плотно упакованных в матрице разупорядочного графита

Измеренная наноиндентором микротвердость полученных покрытий (1,5мкм) составляла 18-21 ГПа, что интересно для ряда практических приложений

Литература

1.Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.И. Зимин, А.А. Мякушина, В.Н. Демин, А.В. Окотруб, А.М. Бакланов, А.А. Онищук. Лазерная плазмохимическая установка синтеза наноматериалов в скоростных потоках газа. III Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология» Санкт-Петербург-Хилово, 2006 г. с. 35-36.

2.S.N. Bagayev, G.N. Grachev, A.G. Ponomarenko, A.L. Smirnov, V.N. Demin, A.V. Okotrub, A.M. Baklanov, A.A. A New Method of Laser-plasma synthesis of nanomaterials. First results and Prospects. SPIE, 2007, 6732.

3.Багаев С.Н., Грачев Г.Н., Демин В.Н., Смирнов А.Л., Смирнов, П.Ю., СмирноваТ.П. «Лазерно-плазменный способ синтеза высокотвердых микро и наноструктурированных покрытий и устройство», Патентная заявка № 2009115827, от 28.04.2009, Положительное решение от 4.10.2010.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ АНТИФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А.Охлопкова[1] ,А.Г. Парникова[2], О.В. Гоголева[2], А.Л. Федоров[2], С.В. Васильев[2]

[1]Северо-восточный Федеральный университет им. М.К. Аммосова,г.Якутск
[2]Институт проблем нефти и газа СО РАН, г.Новосибирск
parnikova@inbox.ru[1] oli-gogoleva@mail.ru[2]

В настоящее время в качестве материалов для узлов трения широко используются различные полимерные композиционные материалы. Однако к эксплуатационным свойствам таких материалов предъявляется все больше требований. Одним из решений данной проблемы является использование в качестве модификаторов полимерной матрицы нанопорошков, введение которых позволяет улучшить весь комплекс эксплуатационных характеристик материала.

В качестве полимерной матрицы использованы политетрафторэтилен и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, как наиболее перспективные материалы для узлов трения, работающие при высоких нагрузках, скоростях трения и низких температурах. В качестве наполнителей использованы различные нанодисперсные модификаторы: шпинель магния, природные цеолиты, оксиды алюминия (средний размер частиц 70-80, 90-100, 9-11 нм соответственно).

Было исследованы различные технологии совмещения компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащих наномодификаторы, заключающиеся: в предварительной механоактивации нанонаполнителей в планетарной мельнице для повышения их структурной активности по отношению к полимерной матрице; в совместной активации компонентов композита (полимера и наполнителя) для усиления их адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель и равномерного распределения частиц наполнителя в полимерной матрице; в добавлении термодинамически совместимых с полимером пластифицирующих добавок (ультрадисперсный политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом); в наполнении композитов моторным маслом для снижения коэффициента трения ПКМ за счет эффекта самосмазывания.

Зарегистрировано повышение деформационно-прочностных характеристик на 10-45%, износостойкости в 300-1000 раз, уменьшение коэффициента трения ПКМ. Улучшение эксплуатационных характеристик обусловлено образованием сферолитной структуры композитов при введении наномодификаторов, при этом наночастицы наполнителя служат центрами кристаллизации полимера.

Методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии зарегистрировано обогащение поверхности трения ПКМ частицами нанонаполнителей. Повышение износостойкости объясняется тем, что активированные наночастицы наполнителя при изнашивании ПКМ локализуются на поверхности трения, формируя слой, предохраняющий материал от разрушения.

Таким образом, разработаны новые рецептуры и технологии получения нанокомпозитов с высокими эксплуатационными характеристиками, существенно расширяющие диапазон их практического применения в герметизирующих системах и триботехнических узлах, как в режиме сухого трения, так и в режиме трения в среде жидких смазок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-98502-р_восток_а)

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Ф.С. Сенатов, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев, В.Д. Данилов, Д.В. Кузнецов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
Senatov@misis.ru

Современные полимерные конструкционные материалы должны обладать высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, высокой ударной вязкостью. Благодаря развитому межмолекулярному взаимодействию сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает хорошими физико-механическими, трибологическими и иными свойствами, что позволяет широко использовать его в различных областях. Для улучшения функциональных характеристик полимеров применяют армирование их твердыми мелкодисперсными неорганическими наполнителями.

В работе исследовался процесс твердофазного деформационного формирования композиционного материала на основе СВМПЭ с включением различных концентраций твердых частиц оксида алюминия Al_2O_3. В качестве матрицы для получения композиционного материала был использован порошок СВМПЭ "Полинит-2" с молекулярной массой 2 млн. г/моль. В качестве упрочняющей фазы использовался оксид алюминия Al_2O_3 двух типов: ультрадисперсный порошок Al_2O_3 с размером частиц 200 нм и микросферы Al_2O_3 размером 1 мкм. Процесс получения композита заключался в механообработке смеси порошков СВМПЭ и оксида алюминия в различных соотношениях с последующим термопрессованием полученной механоактивированной смеси.

Исходные и механоактивированные смеси порошков были исследованы методами электронно-микроскопического, рентгенофазового анализа и ИК-спетроскопии. На компактированных образцах было исследовано влияние концентрации и формы частиц оксида алюминия на износостойкость и коэффициент трения образцов и на физико-механические свойства материала при помощи динамического механического анализа, определения прочности при растяжении и анализа ударной вязкости.

На разрабатываемом композиционном материале удалось добиться увеличения предела прочности на 38 %, модуля Юнга в 2,85 раз, увеличения ударной вязкости в 1,7 раз относительно ненаполненного СВМПЭ. Наилучшие трибологические показатели были достигнуты при наполнении матрицы СВМПЭ 3 % масс. Al_2O_3. Коэффициент трения снизился в 1,7 раз, а площадь пятна износа уменьшилась в 1,9 раз.

Таким образом, были получены композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненного твердыми керамическими частицами, с улучшенными физико-механическими и трибологическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг, государственный контракт № П981 от 20 августа 2009

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

О.А. Шилова[1], Т.В. Хамова[1], В.М. Михальчук[2], Т.Г.Мовчан[3], Д.Ю. Власов[4],О.В. Франк-Каменецкая[4], А.М. Маругин[4], В.В. Голубков[1], И.Б. Глебова[1]

[1]Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург
[2]Донецкий национальный университет, г. Донецк
[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г.Москва
[4]Санкт-Петербургский государственный университет,г. Санкт-Петербург
olgashilova@bk.ru

Золь-гель метод широко используется для получения нанокомпозиционных материалов и покрытий. Органо-неорганические нанокомпозиты являются относительно новой генерацией материалов, получаемых этим методом (по сравнению с оксидными и карбидными материалами). Эпоксидно-силоксановые композиции, синтезируемые золь-гель методом, перспективны в тех случаях, когда необходимо обеспечить хорошую адгезию к поверхности подложки и удовлетворительную химическую и механическую прочность, но нет возможности осуществить высокотемпературную термообработку. При этом придать покрытиям заданные специальные свойства можно, модифицируя их различными добавками, например, биологически активными веществами, красителями и др. в процессе золь-гель синтеза (in situ).

В данной работе будут систематизированы и проанализированы данные результатов исследований в области разработки биостойких и газочувствительных нанокомпозиционных эпоксидно-силоксановых покрытий, обладающих структурой взаимопроникающих сеток [1-4]. Будут рассмотрены особенности структурообразования в золях на основе тетраэтоксисилана, глицидоксипропилтриметоксисилана, а также диановой и алифатической эпоксидных смол, в том числе в присутствии красителя нильский красный и наночастиц детонационного алмаза. Для исследования структуры и свойств полученных покрытий были привлечены методы малоуглового рассеяния, атомно-силовой, оптической и конфокальной микроскопии, ИК-спектроскопии, а также специальные методики исследования оптических и биологических свойств.

1. Хамова Т.В., Шилова О.А., Мовчан Т.Г. и др. Золь-гель синтез и оптические свойства нанокомпозиционных гибридных органо-неорганических материалов, допированных красителем нильский красный // Физика и химия стекла. 2008. № 1. С. 81-87.

2. Мовчан Т. Г., Хамова Т. В., Шилова О. А. и др. Влияние состава и структуры эпоксисилоксановой матрицы на спектральное поведение красителя нильский красный. I. Золь-гель система на основе тетраэтоксисилана и смеси эпоксидных смол // Физика и химия стекла, 2009, Т. 35, № 1, С. 110-117.

3. Мовчан Т. Г., Хамова Т. В., Шилова О. А. и др. Влияние состава и структуры эпоксисилоксановой матрицы на спектральное поведение красителя нильский красный. II. Золь-гель система на основе тетраэтоксисилана и глицидоксипропилтриметоксисилана // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 2. С. 220-227.

4. Патент РФ 2382059. Композиция для получения биологически стойкого покрытия /Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М. и др./ Заявл. 21.08.2008; зарег. 20.02.2010. Бюл. № 5.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЦЕНТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

С.О. Климонский[1], А.С. Слесарев[1], Ю.Д. Третьяков[1], J. Li[2], B. Liang[2], Y. Liu[2], P. Zhang[2], J. Zhou[2], L. O'Faolain[3], T.F. Krauss[3]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*
[2]*Sun Yat-Sen University,* 510275 *Guangzhou, China*
[3]*School of Physics and Astronomy, University of St Andrews, St Andrews, UK*
klim@inorg.chem.msu.ru

Среды с периодическим распределением центров поглощения перспективны для создания оптически управляемых оптических переключателей. Известны примеры изготовления подобных переключателей на основе одномерных структур [1]. В настоящей работе впервые получена двумерная структура данного типа. Подход базировался на создании методом интерференционной литографии двумернопериодической матрицы из фоторезиста SU8 с примесью родамина B, максимум поглощения которого приходится на 564 нм. Пустоты данной матрицы заполнялись затем тем же фоторезистом без красителя. В результате была получена среда с периодической модуляцией мнимой части коэффициента преломления в области поглощения родамина. В соответствии с соотношениями Крамерса-Кронига поглощение родамина вызывало также соответствующие изменения действительной части коэффициента преломления, что и определяло функционирование данной среды как фотонного кристалла. Наличие периодической структуры материала в полосе поглощения было зафиксировано по дифракции света. За пределами полосы поглощения дифракция отсутствовала. Экспериментальная зависимость интенсивности дифракционных рефлексов от длины волны хорошо совпала с расчетной.

Список литературы

[1] J. P. Prineas, J. Y. Zhou, J. Kuhl, H. M. Gibbs, G. Khitrova, S. W. Koch, A. Knorr. Appl. Phys. Lett. 81, 4332 (2002).

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, С.В. Восмериков, Н.З.Ляхов

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск
grig@solid.nsc.ru

Методом совместной механохимической активации наноразмерного диоксида кремния с органическими кислотами и солями получены нанокомпозиты, компоненты которых химически связаны друг с другом. Такое взаимодействие оказывается возможным благодаря образованию на поверхности диоксида кремния активных центров основного и кислотного типа [1].

Характер взаимодействия определяется природой органического вещества. Одно- и многоосновные предельные и ароматические кислоты взаимодействуют посредством образования водородных связей с молекулами адсорбционной воды, связанными, в свою очередь, с основными центрами на поверхности диоксида кремния.

Спиртовые группы гидроксикислот взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности диоксида кремния, образуя химическую связь

$\equiv C\text{-}OH + Si\text{-}OH \rightarrow \equiv C\text{-}O\text{-}Si + H_2O$.

Карбоксилат-ионы солей взаимодействуют с кислотными центрами диоксида кремния, а катионы солей – с основными.

Спиртовые группы солей гидроксикислот ведут себя так же, как и спиртовые группы кислот.

Полученные результаты могут представлять интерес для разработчиков новых лекарственных и косметических препаратов на основе наноразмерного диоксида кремния.

Использованная литература

1. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Колмансон А.Э. и др. Высокомол. соед. – 1959, т. 1, № 6, с. 865-869.

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ МАТРИЦ С УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьяков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
alex@fnm.msu.ru

В работе рассматривается метод синтеза нанокомпозитов, образованных с использованием пространственно-упорядоченных наноструктур, основанный на прямом формировании наноструктур в объеме матрицы в процессе ее химической модификации. В этом случае матрица должна содержать упорядоченные в пространстве структурные пустоты (поры), которые могут быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приводит к формированию наночастиц в этих пустотах. В качестве объектов исследования были выбраны важнейшие классы функциональных нанокомпозитов, включая магнитные, оптически-активные и каталитически-активные материалы на основе металлических (Fe, Co, Ni, Cu, Pt, Pd и др.), оксидных (γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4, ZnO и др.) и других (PbS, CdS, CdSe, ZnSe, соединения РЗЭ и др.) наноструктур.

Для получения нанокомпозитов был предложен и успешно реализован новый метод синтеза, основанный на использовании в качестве матриц твердофазных соединений (нанореакторов), обладающих 0D, 1D или 2D структурными пустотами различной топологии, с последующей их химической модификацией. В работе были использованы следующие типы матриц: цеолиты FAU- и MFI-типа (0D и 1D), мезопористый диоксид кремния (1D), мезопористые алюмосиликаты (1D), пористый оксид алюминия (1D) и слоистые двойные гидроксиды (2D). Такой выбор нанореакторов позволил контролируемо и с высоким выходом получать нанокомпозиты на основе низкоразмерных наноструктур с широким набором характерных размеров, практически полностью перекрывающих весь “нанодиапазон” (от атомных цепей в каналах цеолитов и одномерных кристаллов диаметром в 3 параметра элементарной ячейки до нанонитей диаметром 100-200 нм).

Предложенный в настоящей работе подход, основанный на получении наноструктур в пористых матрицах с упорядоченной системой нуль-, одно- или двумерных структурных пустот, является универсальным методом синтеза функциональных композитных материалов. Основными преимуществами предложенного метода синтеза являются возможность контроля размера и формы наночастиц, управление анизотропией наночастиц, возможность получения массивов наночастиц, обладающих одно-, двух- и трехмерным упорядочением с заданным периодом повторяемости, предотвращение агрегации наночастиц и защита от внешних воздействий, механическое закрепление наночастиц в матрице, отсутствие стадии внедрения наночастиц в матрицу. Этот метод сочетает в себе простоту химических способов матричной изоляции наночастиц с возможностью получения низкоразмерных и пространственно-упорядоченных наноструктур, характерной для синтеза в нанореакторах.

Необходимо отметить, что в получаемых композитах матрица не только оказывает стабилизирующее действие на синтезируемые наноструктуры и обеспечивает необходимые механические свойства конечным материалам, но и играет существенную роль в формировании их функциональных свойств, позволяя достичь таких характеристик, которые не могут быть получены для свободных наночастиц.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ ПОРИСТЫХ 3D НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А. Н. Ходан

Институт физической химии и электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН, г.Москва
khodan@ipc.rssi.ru

Метод синтеза пористых 3D наноструктур основан на контролируемом селективном окислении жидкометаллических сплавов, содержащих алюминий, в атмосфере влажного воздуха. При температуре 25 – 30 ^{o}C со скоростью ~ 1 см/час на поверхности сплава формируется монолитный блок наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА), что позволяет получать образцы объемом до нескольких литров, обладающих плотностью от 0,02 до 0,04 г/см^3, открытой пористостью более 98 % и удельной поверхностью до ~ 300 м^2/г. Структуру НОА образует трехмерная сетка, состоящая из аморфных фибрилл диаметром 5 – 7 нм, имеющих состав $Al_2O_3 \cdot nH2O$, n = 1 – 3,6. Методами ЯМР было показано, что в образцах НОА 83 % катионов Al+3 имеют октаэдрическое анионное окружение, 16 % – пентаэдрическое, и 1 % – тетраэдрическое. Цепочки из октаэдров AB_5, AB_4 и AB_3 объединяются водородными связями в аморфную супрамолекулярную структуру НОА, которая устойчива до температур < 100 С. При отжиге в диапазоне 100 – 1400 °C изменяется структурно-фазовое состояние фибрилл: от аморфного к γ-, θ- и α-Al_2O_3, тем не менее, монолитность образцов НОА сохраняется: изотропно уменьшаются линейные размеры образцов и возрастает плотность от 0,04 до 3 г/см^3. Это свойство позволяет целенаправленно синтезировать образцы оксидов алюминия с заданной структурой, пористостью или удельной поверхностью, варьируя температуру и продолжительность отжига.

На основе полученных экспериментальных данных была разработана физическая модель 3D структуры НОА, количественно описывающая эволюцию структуры пористых оксидов при отжиге в температурном диапазоне от 20 до 1700 °C.

Обработка образцов НОА в газовых средах, например, в парах триметилэтоксисилана $(CH_3)_3SiOC_2H_5$, позволяет химически модифицировать поверхность нанофибрилл на толщину до одного монослоя SiO_2. Модификация поверхности НОА стабилизирует 3D наноструктуру и делает ее более устойчивой, вплоть до температур отжига ~1300 оС, при этом удельная поверхность модифицированных образцов остается в 30–40 раз больше по отношению к обычным образцам. Использование жидкого $Si(OC_2H_5)_4$ для пропитки НОА позволяет синтезировать пористый муллит с размерами зерен от 10 до 50 нм.

Химическая модификация из жидких сред проводилась путем заполнения свободного объема растворами солей, например, нитратами металлов. Путем последовательной кристаллизации раствора и отжига достигалось заданное соотношение между основой – Al_2O_3 и оксидом-наполнителем – MeOx. Этим способом были синтезированы двухкомпонентные композиты: пористый Al2O3 с наночастицами оксидов TiO_2, ZrO_2, CeO_2, WO_3, MoO_3, Y_2O_3, MgO, NiO, Co_3O_4, U_3O_8 и др. Отжиг двухкомпонентных систем позволил синтезировать ряд пористых оксидных соединений, например, таким способом была получена монолитная пористая шпинель $MgAl_2O_4$ со средним размером зерна ~ 10 нм и удельной поверхностью ~ 50 м^2/г.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ Na-W-Mn/SiO_2: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА

Г.Д. Нипан[1], Т.Н. Кольцова[1], А.С. Локтев[2], А.Г. Дедов[2], В.А. Кецко[1], А.А. Тюняев[2], Т.Р. Аймалетдинов[2], И.И. Моисеев[2]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г.Москва*

[2]*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г.Москва*

al57@rambler.ru

Определен фазовый состав композитов Mn/W/Na/SiO_2 , полученных тремя разными способами: твердофазным синтезом, зол-гель синтезом и пропиткой мезопористого SiO_2. Показано, что при тождественном исходном мольном соотношении Na:W:Mn:Si = 2:1:2.14:91, в зависимости от методики синтеза, формируются разные композиты-катализаторы, которые демонстрируют близкие результаты в реакции окислительной конденсации метана ОКМ.

Согласно данным РФА (таблица), во всех случаях кристаллизуются две полиморфные модификаций SiO_2 - кристобалит и тридимит. Однако фазовый состав примесей отличается. При твердофазном синтезе Na+ связывает MnO_2 в соединение – α-$NaMnO_2$ и превращает часть WO_3 в нестехиометрическую бронзу $Na_{0.3}WO_3$. При синтезах с участием растворов (золь-гель метод и пропитка) образуется Na_2WO_4 совместно с MnO_2 (золь-гель) или $MnSiO_3$ (пропитка).

Вольфраматы и манганаты выступают в роли источников Na+ , и кислородная активность композитов Mn/W/Na/SiO_2 является следствием обмена катионами Na+ между полиморфными модификациями SiO_2.

Образец	Фазовый состав
Mn/W/Na/SiO_2 твердофазный синтез, 850ºC (18 час.)	SiO_2 -кристобалит: сингония тетрагональная, $P_{4_12_12}$ (92) *a*=4.980 Å, *c*=7.029 Å SiO_2 -тридимит: сингония орторомбическая, C_{222_1} *a*=8.53 Å, *b*=4.99 Å, *c*=8.12 Å WO_3 : сингония моноклинная, $P_{21/n}$ (14) $Na_{0.3}WO_3$: сингония гексагональная, P α-$NaMnO_2$: сингония моноклинная, P
Mn/W/Na/SiO_2 золь-гель синтез, 600ºC (10 час.)	SiO_2 -кристобалит: a= 4.971 Å, c= 6.924 Å SiO_2 -тридимит: a=8.76 Å, b= 4.89 Å, c=8.17 Å Na_2WO_4: сингония кубическая, F_{d3m}(227) MnO_2 : сингония орторомбическая, P
Mn/W/Na/SiO_2 метод пропитки, 850ºC (7 час.)	SiO_2 -кристобалит: a=4.974 Å, c= 6.947 Å SiO_2 -тридимит: a= 8.78 Å, b= 4.97 Å, c= 8.16 Å Na_2WO_4: сингония кубическая, F_{d3m}(227) $MnSiO_3$: сингония триклинная, P

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 10-03-00582-а) и федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРО-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Т.В. Антропова, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова, С.В. Лурье

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,
г. Санкт-Петербург
antr2@yandex.ru

Примером практического использования высококремнеземных ($SiO_2 \geq 95$ %) пористых стекол (ПС), полученных путем химического травления двухфазных щелочнаборосиликатных (ЩБС) стекол, стало изготовление на их основе кварцоидных нанокомпозитов, содержащих Ag-Hal фазу [1 - 3] (Ag-НК). Высокая степень потемнения засчет образования Ag^0_n при УФ облучении обеспечивает высокую разрешающую способность Ag-НК. Повышенная прозрачность и светочувствительность в коротковолновой УФ области делает их пригодными для оптического приборостроения. Практически нулевая скорость обесцвечивания при комнатной температуре позволяет использовать их для фиксации и хранения изображения. Новый интерес к Ag-НК обусловлен перспективами их применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике, в частности, благодаря возникновению плазмонного резонанса при поглощении света наночастицами металлического серебра (Ag-НЧ), заключенными в диэлектрическую матрицу [4].

Нами синтезированы высококремнеземные ПС и Ag-НК на их основе (в форме пластин) путем а) сквозного кислотного выщелачивания ЩБС стекол с двухкаркасной структурой и б) двухстадийного введения Ag-Hal фазы из солевых растворов в поровое пространство полученных ПС с/без последующего спекания материала. Исследована структура ПС и Ag-НК методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125), микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор Camebax) и их оптическая плотность D в видимой области спектра (спектрофотометр SPECORD UV VIS). Обнаружено формирование микрокристаллических AgCl кластеров (JCPDS № 22-1326) размером 5 - 20 нм (преимущественно в поверхностном слое образца) с выделением Ag-НЧ (рис. 1), которое инициируется при облучении электронным пучком [5]. Спектральные зависимости D Ag-НК после УФ облучения (ртутная лампа ДРШ-250) имеют пики в области λ = 400 – 550 нм. Сдвиг максимума плазмонного резонанса может быть обусловлен сложной структурой Ag-НЧ[4, 6].

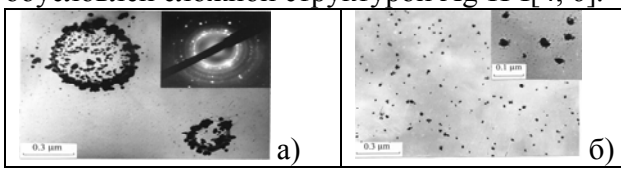


Рис. 1. ПЭМ фотографии [5] поверхности сколов композитов: (а) периферийная часть образца, (б) центральная часть образца.

Работа в рамках проектов ПФИ ОХНМ-02 РАН и РФФИ (№11-03-00747).

1. Elmer T. H., Wu Che-Kuang. Pat 4351662 (USA). 1982.

2. Цехомская Т.С. и др. // Физика и химия стекла 18, 1992, 130.

3. Мешковский И. К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. СПб: Изд. СПб ГИТМО (ТУ), 1998. 332 с.

4. А.И. Сидоров и др.// Сб. трудов IX Междунар. конф. «Прикладная оптика-2010», Санкт-Петербург. Т. 2. С. 19-23.

5. I.A. Drozdova, Antropova, et.al. // Optica Applicata 35, 2005, 709.

6. А.И. Игнатьев и др. Сб. трудов IX Междунар. конф. «Прикладная оптика-2010», Санкт-Петербург. Т. 2. С. 9-13.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, П.А. Волков, В.В. Архипова, Ю.А. Золотов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,г.Москва
apyari@mail.ru

В последнее десятилетие для создания химических сенсоров стали использовать наноматериалы и нанотехнологии. Применение наночастиц золота и серебра в оптических наносенсорах основано на эффекте поверхностного плазмонного резонанса. В качестве твердых матриц для иммобилизации наночастиц используют различные полимеры, такие как поливинилпирролидон, полиэтилен, олигоуретанметакрилат. Однако круг материалов, используемых для этой цели, остается ограниченным. В связи с этим представляется целесообразным расширение ассортимента полимерных матриц, позволяющих получать новые наноматериалы для разработки оптических сенсоров. Весьма перспективными полимерными сорбентами кажутся пенополиуретаны (ППУ); их отличает высокая сорбционная эффективность, химическая и механическая устойчивость, удобство в использовании, легкость отделения от других фаз, отсутствие собственной окраски, относительная дешевизна и доступность. Для получения наноматериалов с целью дальнейшего их использования в спектральных методах анализа пенополиуретаны ранее не применяли.

Предложено три способа получения новых наноматериалов на основе ППУ, модифицированного наночастицами серебра. Один заключается в получении наночастиц в растворе с последующей их сорбцией на пенополиуретане, второй включает синтез наночастиц непосредственно в матрице ППУ путем химического восстановления с помощью аскорбиновой кислоты, третий способ основан на фотовосстановлении ионов серебра в матрице ППУ.

Установлено, что наночастицы серебра в матрице пенополиуретана сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. С применением спектроскопии диффузного отражения и цифровой цветометрии изучены оптические свойства наночастиц в матрице ППУ. Установлено, что в спектрах диффузного отражения наночастиц, сорбированных на ППУ и полученных путем химического восстановления, присутствует полоса с максимумом при 410 – 420 нм, образцы имеют желтую окраску; в случае фотовосстановления из ионов серебра в спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом в районе 430 – 440 нм, образцы имеют красно-коричневую окраску. Во всех случаях амплитуда полосы изменяется пропорционально концентрации наночастиц в фазе полимера. С применением электронной микроскопии изучено распределение наночастиц в матрице ППУ по размерам. Изучено влияние различных факторов, таких как концентрации компонентов, состав и кислотность реакционной среды, на содержание наночастиц в ППУ. Установлено, что при контакте образцов с растворами железа (III) и дихромат ионов в 1 М HCl происходит окисление наночастиц. Предложено использовать синтезированные материалы в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров для определения окислителей и восстановителей. Принцип действия таких сенсоров основан на использовании процессов образования и разрушения наночастиц серебра в матрице пенополиуретана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00289)

КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

М.Ю. Арсентьев, П.А. Тихонов, М.В. Калинина, О.А. Шилова, Н.С.Андреева

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург
tikhonov_p-a@mail.ru

Разработка и создание электродных оксидных материалов для суперконденсаторов (ионисторов) является перспективным научным направлением в современном материаловедении и представляет интерес для применения в электрических системах транспортных средств, системах накопления и хранения электрической энергии. Такие суперконденсаторы обладают высокой удельной мощностью и энергоэффективностью. В конденсаторах с двойным электрическим слоем в качестве материалов электрода используются в основном угольные электроды, нанотрубки, фуллерены, углеродные нановолокна, различные углеродные нанодепозиты.

Главный недостаток таких конденсаторов с угольными электродами – это малая запасаемая электроэнергия. При использовании же в качестве материалов электрода оксидов переходных металлов, эту проблему можно решить и значительно расширить сферы применения суперконденсаторов.

У конденсаторов с электродами на основе оксидов переходных металлов удельная емкость увеличивается по сравнению с угольными электродами в 10-100 раз.

Целью данной части проекта является подбор и синтез нанокристаллических электродных материалов с оптимальными и воспроизводимыми характеристиками, подбор жидкого или гелеобразного электролита.

В настоящей работе для синтеза оксидных электродных материалов использованы методы «мягкой» химии – химическое осаждение, метод совместной кристаллизации растворов солей в сочетании с механохимическим активированием, позволяющие получить керамические композиты в нанодисперсном состоянии с оптимальными механическими, электрическими и др. свойствами.

В качестве материалов накопительных электродов нами были исследованы нанокристаллические твердые растворы и композиты на основе систем: Pr_2O_3-CoO, CeO_2-Ta_2O_5, CoO-CeO_2, TiO_2-Nb_2O_5. Данные материалы обладают каталитической активностью за счет окислительно-восстановительных процессов, связанных с переменной валентностью Ce, Pr, и Ti, а также высоким уровнем электрической проводимости. При 300К удельная электропроводность электродных материалов, например, на основе кобальтита празеодима составляет $6\cdot10^{-2}$-$4\cdot10^{-3}$ См·см$^{-1}$ которая вносит вклад в процесс накопления заряда.

Суперконденсаторы с исследуемыми электродными материалами на основе переходных металлов являются инновационным типом конденсаторов и могут быть в дальнейшем предложены для применения в мощных источниках электроэнергии.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ VO_X

С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,г.Москва
balakhonov@inorg.chem.msu.ru

В последнее время целым направлением научных исследований стал поиск новых материалов для создания литий-ионных аккумуляторов. Одни из наиболее часто изучаемых катодных материалов — оксиды ванадия с различной морфологией, в том числе аэрогели. Для повышения проводимости материала обычно добавляют, как правило, углеродную сажу. Однако в случае аэрогеля использование сажи нежелательно из-за закупоривания пор аэрогеля. Элегантным решением данной проблемы стало добавление углеродных нанотрубок, которые не только обладают высокой электропроводностью, но и создают армирующий каркас.

В данной работе предлагается в качестве добавки использовать вискеры на основе оксидов ванадия, которые, во-первых, образуют электропроводящий армирующий каркас, а во-вторых, так же, как и матрица, выполняют функцию катода. Цель настоящей работы — синтез аэрогелей на основе оксидов ванадия, создание композитов «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

В качестве прекурсора для синтеза образцов применяли гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Вискеры синтезировали гидротермальным методом; аэрогели — методом сверхкритической сушки. В качестве первичных и вторичных растворителей использовали: ацетон, изопропиловый спирт, н-гептан, н-гексан, этанол, а также комбинации этих растворителей. Замена растворителя осуществлялась как «дискретным» методом, так и «непрерывным».

Исследование электрохимических свойств вискеров выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость (~145 мАч/г), а также высокую электропроводность (~$9 \cdot 10^{-3}$ См/см). Аэрогели обладали большей емкостью (~300 мАч/г), однако электропроводность материала была не столь велика (~ $3 \cdot 10^{-3}$ См/см), что и предопределило необходимость введения вискеров в качестве электропроводящей добавки.

Электрохимические испытания композитов выявили низкую разрядную емкость материала (10-20 мАч/г), однако было замечено, что окислительный отжиг приводит к повышению данной величины до ~80 мАч/г. В настоящее время стоит задача повышения значений разрядной емкости исследуемых материалов.

Таким образом, можно заключить, что композит «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия потенциально может применяться в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00463а) и Гранта поддержки ведущих научных школ (НШ-6143.2010.3).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МФ-4СК/Ag С РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОССТАНОВЛЕННОГО СЕРЕБРА В ТОЛЩЕ МЕМБРАНЫ

В.Д. Буиклиский, А.В. Беспалов

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
bespalov-alex@mail.ru

В настоящее время синтез нанокомпозитных материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран, содержащих наночастицы металлов, является весьма актуальной задачей. Данные материалы находят широкое применение в топливных элементах, а также в различных электрохимических и сенсорных устройствах.

Целью данного исследования было получение нанокомпозитных материалов на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК с наноразмерными включениями серебра, при этом существенное внимание уделялось возможности синтеза нанокомпозитов с различным распределением восстановленного серебра в матрице мембраны.

Образцы мембран в Na^+-форме выдерживали в течение 48 часов в растворе нитрата серебра (концентрация $AgNO_3$ изменялась в пределах от 10^{-5} до 10^{-3} М), после чего осуществляли восстановление при помощи свежеприготовленного водного раствора боргидрида натрия (использовались 0,001, 0,01 и 0,1 М растворы). Полученные нанокомпозиты исследовали при помощи электронной спектроскопии поглощения и оптической микроскопии.

Спектры поглощения восстановленных образцов мембран с малым исходным содержанием ионов Ag^+ (концентрация $AgNO_3$ не более 10^{-4} М) содержат полосу с максимумом в районе 400 нм, обусловленную поглощением поверхностных плазмонов наночастиц серебра. При восстановлении образцов с большим количеством поглощенного серебра наблюдается покрытие поверхности мембран слоем восстановленного металла, что сопровождается появлением в их спектрах сплошной полосы поглощения, захватывающей всю видимую область.

Микроскопические исследования тонких срезов полученных нанокомпозитов позволили определить для каждого из исследуемых образцов толщину поверхностного слоя, содержащего наночастицы серебра. В результате проведенных исследований установлено, что концентрация восстановителя оказывает существенное влияние на распределение восстановленного серебра в толще мембраны. Увеличение концентрации боргидрида при восстановлении образцов с одинаковым исходным содержанием ионов Ag^+ способствует формированию наночастиц на большем расстоянии от поверхности мембраны (данный эффект усиливается при увеличении исходного содержания ионов серебра в образце). При этом толщина поверхностного слоя, содержащего наночастицы серебра, может изменяться от 1-2 до 30-40 мкм в зависимости от используемой концентрации восстановителя.

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА - СТРОНЦИЯ

А.В. Васильев

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,г.Москва
a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Манганиты лантана-стронция вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это так называемый эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), величина которого зависит от степени замещения La на Sr в частицах LSMO и от размера частиц манганита. Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Величина общего эффекта магнетосопротивления вблизи температуры Кюри в первую очередь определяется КМС. Если между проводящими частицами манганита имеются диэлектрические прослойки толщиной в единицы нанометров, то такой материал в дополнение обладает туннельным магнетосопротивлением (ТМС). Значение ТМС можно увеличить за счет утолщения диэлектрических прослоек, но до определенного значения, при превышении которого невозможно протекание перколяционных токов.

Одним из вариантов получения подобных материалов является кристаллизация манганита в многокомпонентном оксидном стекле. В результате образуется стеклокерамический композит, в котором зерна манганита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз, что приводит к увеличению туннельного эффекта магнетосопротивления и, как следствие, к получению материала с высокими значениями общего магнетосопротивления в широком интервале температур.

Показано, что с увеличением содержания оксида бора в системе La_2O_3-SrO-MnO_x-B_2O_3 повышается склонность к стеклообразованию при закалке расплавов. В системе La_2O_3-SrO-MnO_x-SiO_2 образцы имеют бóльшую температуру плавления и хуже аморфизуются при закалке, чем сходные по содержанию стеклообразующего оксида составы в боратной системе. Температура стеклования и температуры кристаллизации фаз уменьшаются с увеличением содержания оксида бора.

Обнаружено, что варьируя состав стекла и условия последующей термообработки, можно существенно изменять морфологию частиц манганита и характер их распределения в аморфно-боратной матрице. С повышением температуры отжига стекла размер частиц манганита в стеклокерамике увеличивается. С увеличением содержания стеклообразующих оксидов размер частиц манганита в стеклокерамике уменьшается.

Впервые получены и охарактеризованы стеклокерамические композиты на основе манганитов со значениями магнитосопротивления более 3.2 % в приложенном магнитном поле 80 кА/м (1000 Э), в интервале температур 4 – 290 К.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ЗАМЕНЫ СЕРЕБРА В РАЗРЫВНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ

Е.И. Гершман, И.С.Гершман, С.Н. Жевненко, Е.П. Шалунов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Gershmanei@gmail.com

В настоящее время в различных электрических аппаратах широко используются материалы на основе серебра в качестве напайки для разрывных электрических контактов. Серебро относится к категории драгоценных металлов. Учитывая высокую стоимость серебра, а так же организационные проблемы его оборота, большое значение приобретает замена серебра на не драгоценные металлы. Такие материалы должны обладать рядом свойств: 1) Высокая проводимость, 2) отсутствие запирающих ток окислов, 3) высокая температура рекристаллизации, 4) хорошая способность пайки к меди, 5) высокая дугостойкость, 6) Цена.

Предлагаемый композиционный наноматериал на основе меди с наноструктурными выделениями окислов на основе алюминия (размеры выделений составляли от 20 до 40 нм) обладает рядом преимуществ перед материалами на основе серебра. Это - высокая температура начала разупрочнения (более 800С), низкая адгезия образующихся на рабочей поверхности оксидов с металлом – основой. Данные свойства способствуют тому, что износ оксидов, образующихся на рабочих поверхностях разрывных контактов, происходит без износа материала – основы. Соответственно, материал не уступает, или превосходит по износостойкости серебряным разрывным электрическим контактам. Так же данный материал обладает высокой электропроводностью, составляющей 82% от технического серебра.

Стоимость предлагаемого материала минимум в 2 раза ниже стоимости серебра, он не относится к категории драгоценных металлов, что значительно упрощает его оборот в производстве, эксплуатации и утилизации.

Приведенные характеристики предлагаемого материала позволяют так же использовать его для восстановления изношенных медных электрических контактов в различных устройствах и аппаратах.

КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ

Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
abkaryan_artur@mail.ru

Цель работы: теоретическое обоснование и разработка технологии модифицирования наночастицами оксидов алюминия и циркония твердосплавных и керамических композитов с целью повышения их качества.

Разработанные применительно к модифицированным твердым сплавам математические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC-Co-Al_2O_3(ZrO_2), были использованы для оценки эффективности «внедрения» наночастиц в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойства материала на стадии “конструирования”.

Экспериментальными методами было показано, что наночастицы керамики Al_2O_3 или ZrO_2 в количестве 0,05-0,2 % по массе, не только дисперсно упрочняют кобальтовую прослойку и, как результат, повышают трещиностойкость по Палмквисту до 50%, прочность на изгиб до 25%, прочностные характеристики твердого сплава в целом, но и стойкость к температурным воздействиям, снижают адгезионное схватывание с обрабатываемым материалом, стабильно снижается абразивный износ (~1,5 раза) и средний размер карбидных зерен основной фазы WC, TiC (~1.2÷1.25 раз).

Экспериментальные испытания твердосплавного режущего и прессового (волочение, прессование) инструмента свидетельствуют о повышении стойкости модифицированных твердых сплавов по сравнению со стандартными базовыми составами в 1,3 – 1,8 раза, особенно в условиях повышенных скоростей резания и температур в зоне обработки.

Аналогичные эффекты торможения процессов рекристаллизации наблюдаются в процессе формирования структуры керамик, полученных из смесей ультрадисперсных порошков Al_2O_3 модифицированных наночастицами ZrO_2(Y_2O_3). Экспериментально было показано, что механизмы и кинетика процессов консолидации порошковых материалов зависят не только от размеров частиц, но также от их энергетического потенциала, проявляющегося в процессе формирования структуры.

Предложена модель и методика расчета плотности керамических материалов Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3) из бимодальных смесей, которая основана на учете соотношений размеров матричных и наночастиц и их объемного содержания.

Приведены новые данные, полученные методами электронной микроскопии, о механизмах структурообразования и разрушения, на основании которых уточнены расчетные модели бимодальных керамик на основе Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3), и предложены технологические режимы поэтапного (ступенчатого) нагрева (соответствующего смене механизмов массопереноса при спекании), обеспечивающие повышение уровня их физико-механических и эксплуатационных свойств.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И МАГНИТОРЕЗИСНОГО ЭФФЕКТА В НАНОКОМПОЗИТАХ $Ni_X(MgO)_{100-X}$.

А.А. Гребенников, О.В. Стогней, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет, г.Воронеж
anton18885@yan

В работе исследованы магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов $Ni_x(MgO)_{100-x}$ при температурах 290 К и 77 К.

Образцы получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени, состоящей из никелевой основы с навесками MgO, в атмосфере аргона, с последующей конденсацией компонент на ситалловые подложки. Неравномерное расположение навесок MgO по длине никелевого основания позволило получить образцы в широком концентрационном интервале (12 – 50 ат.% Ni). Химический состав определялся рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Толщина пленок составила 5 – 6 мкм. Наличие наногранулированной структуры в образцах $Ni_x(MgO)_{100-x}$ подтверждалось высокоразрешающей электронной микроскопией.

Измеренные при 290 К полевые зависимости сопротивления (магниторезистивный эффект) и намагниченности образцов $Ni_x(MgO)_{100-x}$ не типичны для композитов ферромагнитный металл – диэлектрик. Обычно для доперколяционных композитов характерно наличие отрицательного магнитосопротивления, а для композитов находящихся за порогом перколяции наблюдается выход намагниченности в насыщение и развертывание петли гистерезиса. В исследуемых композитах $Ni_x(MgO)_{100-x}$ ни величина сопротивления, ни намагниченность практически не меняются при изменении внешнего магнитного поля в диапазоне 0 – 10 кЭ.

Возможной причиной отсутствия ферромагнитных свойств и магнитосопротивления в композитах $Ni_x(MgO)_{100-x}$ является низкое значение температуры Кюри металлической фазы. Для проверки этого предположения проведены исследования магнитных и магниторезистивных свойств композитов при температуре 77 К. Снижение температуры до 77 К приводит к возникновению магниторезистивного эффекта в широком диапазоне составов (25 – 47 ат.% Ni). Концентрационная зависимость магнитосопротивления характерна для композитов ферромагнитный металл – диэлектрик. С увеличением концентрации никеля величина эффекта возрастает, достигая максимума при 38 ат.% Ni. Максимум магнитосопротивления соответствует порогу магнитной перколяции. Дальнейшее увеличение содержания металла в образце приводит к возникновению межзеренного обменного взаимодействия, что с одной стороны обусловливает появление ферромагнитных свойств, с другой – уменьшение величины магниторезистивного эффекта. Магнитосопротивление полностью исчезает в образце $Ni_{48}(MgO)_{52}$, в то время как величина коэрцитивной силы и намагниченности насыщения достигают максимума.

В результате измерения температурной зависимостей намагниченности образцов с различным содержанием никеля в интервале 77 – 290 К установлено, что значения температуры Кюри существенно зависят от концентрации металлической фазы меняясь от 115 К для образца $Ni_{40}(MgO)_{60}$ до 210 К для образца $Ni_{46}(MgO)_{54}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №11-02-90437-Укр_ф_ а).

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $TiC-TiB_2-SiC$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ

А.П. Лужкова, Д.П. Данилович, С.С. Орданьян

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), г.Санкт-Петербург
ceramic-department@yandex.ru

Взаимодействие TiC, SiC и TiB_2 описывается эвтектической диаграммой состояния с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге до 2,5мол%. Совместный синтез компонентов позволяет получать продукты с наименьшей дисперсностью и отсутствием агломератов из частиц одного из компонентов за счет взаимного экранирования фаз по сравнению с раздельным синтезом компонентов. Совместный синтез, также, приводит к получению "насыщенных" друг относительно друга соединений. Предварительное взаимное насыщение компонентов позволяет избавить спеченные из синтезированного порошка материалы от т.н. “диффузионной” пористости, возникающей на стадии спекания, снижающей физико-механические свойства спеченного продукта.

Материалы на основе системы $TiC-TiB_2-SiC$ обладают высокой огнеупорностью в защитной и окислительной атмосферах (ванны и тигли для работы с расплавленными металлами, детали газовых турбин, химическая аппаратура, печи в черной и цветной металлургии, защитные чехлы термопар), электропроводностью (нагреватели, элементы сопротивления), небольшим удельным весом, высокой вязкостью к разрушению (бронематериалы). По твердости данные материалы стоят в ряду материалов, близких к алмазу.

В работе, методом совместного синтеза, по реакциям:

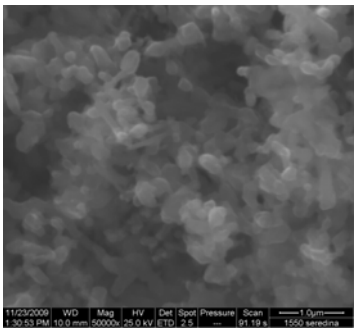
$0{,}44SiO_2+0{,}56TiO_2+2{,}67C+0{,}11B_4C \rightarrow 0{,}44SiC+0{,}34TiC+0{,}22TiB_2+2CO\uparrow$

$0{,}44SiO_2+0{,}56TiO_2+3{,}44C+0{,}44H_3BO_3 \rightarrow 0{,}44SiC+0{,}34TiC+0{,}22TiB_2+2{,}66CO+0{,}66H_2O$

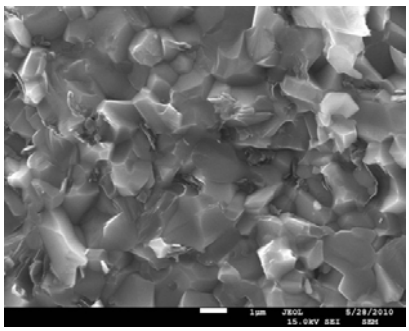
получены материалы в эвтектическом соотношении с содержанием связанного кислорода <1мас%, d50≈100мкм.

Методом горячего прессования из синтезированных порошков получена плотная керамика со следующим уровнем свойств:

Пористость, %	$\sigma_{изг}$, МПа	H_V, ГПа	K_{IC}, МПа*м$^{1/2}$
0,93	610	22,2	4,9



Продукт синтеза



Спеченная керамика

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ И ПОРОШКАХ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ

К. И. Денисов [1], И. А. Дитенберг [1, 2], А. Н. Тюменцев [1, 2], М. А. Корчагин [3]

[1]Томский государственный университет, г.Томск
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г.Томск
[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск
Denisov_ki@mail.ru

С применением методов темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок проведено электронномикроскопическое исследование особенностей формирования высокодефектных наноструктурных состояний в порошках ниобия и механокомпозитах на основе порошков ниобия и алюминия после 5 минут механической активации (МА) в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице.

Установлено, что в процессе МА в порошке ниобия формируется сложное двухуровневое структурное состояние в виде отдельных порошинок либо зерен размерами около 60-100 нм, состоящих, в свою очередь, из высокодефектных субзерен (3–20 нм), разделенных малоугловыми границами дискретного и непрерывного типа. Дефектная структура объема и границ зерен характеризуется высокой кривизной кристаллической решетки, достигающей 100 и более град/мкм. Согласно проведенным оценкам, локальные внутренние напряжения и их градиенты, соответствующие наблюдаемой микроструктуре и полученным значениям кривизны решетки, достигают значений, соответственно, $\sigma_{лок} \sim E/50$ и $\partial\sigma_{лок}/\partial r \sim E/2$ мкм$^{-1}$, где E – модуль Юнга.

Одним из важных результатов работы является обнаружение формирования высоконеравновесных структурных состояний в зернах алюминиевой фракции в составе механокомпозитов, образованных в результате МА смеси порошков ниобия и алюминия. Размер этих зерен, как правило, варьируется от 20 до 200 нм, а кривизна решетки достигает 30-40 град/мкм. Спецификой двухуровневых состояний в алюминии является присутствие относительно бездефектных зерен или субзерен, что свидетельствует о возможности реализации релаксационных процессов. Помимо этого, встречаются зерна с характерными признаками протекания процессов типа динамической рекристаллизации. Необходимо отметить, что ранее не удавалось получить подобные высокодефектные структурные состояния в алюминии и алюминиевых сплавах методами интенсивной пластической деформации.

Формирование наблюдаемого многообразия структурных состояний обусловлено спецификой МА, обеспечивающей обработку в сложных условиях деформационного воздействия, что, даже несмотря на возможность общего и локального разогрева материала (на десятки-сотни градусов), позволяет избежать развития интенсивных релаксационных процессов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 09-02-00809-а и междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН №32. Исследования проведены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ и Научно-образовательного и инновационного центра «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» БелГУ.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{1-X}$

Е.А. Денисова[1], С.В. Комогорцев[1], Р.С. Исхаков[1], Л.А. Чеканова[1], Д.А. Великанов[1,2], Ю.Е. Калинин[3], А.В. Ситников[3]

[1]Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, г.Красноярск
[2]Сибирский федеральный университет, г.Красноярск
[3]Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
rauf@krasn.ru

Магнитные свойства нанокомпозитов ферромагнитный металл-диэлектрик в основном определяются их составом и микроструктурой (размеры, форма и количество гранул, их распределение по объему матрицы). Очевидно, что для таких структурно-зависимых объектов огромное влияние на магнитные свойства оказывает температурная обработка. Целью нашей работы является исследование воздействия термообработки на структурные и магнитные характеристики наногранулированных пленок $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{1-X}$, изготовленных ионно-лучевым распылением.

В исследуемых нанокомпозитах аморфные наногранулы сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ распределены случайным образом в диэлектрической матрице, с содержанием металлического компонента 35 -70%. Размеры металлических гранул в исследуемых образцах изменяются в пределах 2—8 нм. Термообработка проводилась в течение 30 минут при температурах 4500С и 6000С в вакууме. Отжиг композиционных пленок $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$ ведет к образованию кристаллитов размером порядка 20 нм (при температуре 4500С) и до 60 нм (при повышении температуры отжига до 6000С) [1].

Исследования низкотемпературного хода намагниченности насыщения пленок показали, что кривые M(T) для всех нанокомпозитов в выбранном диапазоне концентраций ($0,3 < x \leq 0,7$) и температур отжига хорошо описываются законом Блоха $\Delta M(T)/Ms=B\cdot T^{3/2}$ и не содержат особенностей, характерных для суперпарамагнитных частиц, что позволило рассчитать константу обменного взаимодействия. Исследование закона приближения намагниченности к насыщению позволило определить величины поля локальной анизотропии Ha и радиус ее пространственной корреляции Rc в нанокомпозитах $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$-SiO_2. Изменение размера частиц в процессе термоотжига определяет изменение значений коэрцитивной силы в исследуемых нанокомпозитах. Термообработка вызывает значительный рост величин Hc.

Изучение спектров ФМР в пленках $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_X(SiO_2)_{1-X}$, полученных в различных геометриях эксперимента, выявило характерную концентрацию перехода X~36% от состояния изотропного композита к ферромагнитной пленке. Термообработка незначительно снижает граничное значение содержания металлической фазы. Установлено, что термообработка нанокомпозитов приводит к качественному изменению концентрационной зависимости ΔH ФМР, а именно, к уменьшению ширины линии ФМР сплавов, находящихся до порога протекания, и к ее увеличению — за порогом протекания. В исходных нанокомпозитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{1-X}$ при $X > 45\%$ зарегистрированы спектры спиновых волн. Отжиг при 4500С приводит к незначительному сдвигу области концентраций, при которых наблюдается спектр СВР ($X > 40\%$). При повышении температуры отжига до 6000С спектр СВР наблюдается только при $37 < X < 45\%$.

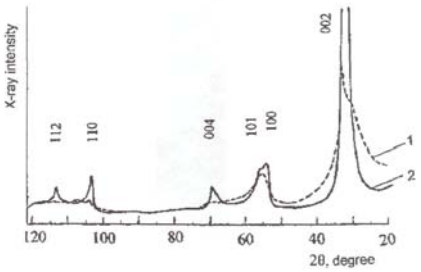
1. Стогней О.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. и др. ФММ, 91, 24 (2001)

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ТЕРМОРАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА

А.В. Дмитриев

Челябинский государственный университет, г. Челябинск
admitriev@csu.ru

Для получения конструкционного графита на основе самоспекающегося пресспорошка каменноугольный пек (80% – 95% масс.) термоотверждали при 250 – 3500С на поверхности терморасщепленного графита (ТРГ). Термоотверждение происходит в результате окислительной полимеризации и поликонденсации пека, распределенного тонкими слоями по поверхности листочков ТРГ [1]. При этом плоскости многокольчатых молекул ориентируются параллельно поверхности листочков ТРГ. После термоотверждения шихту размалывали, прессовали заготовки, с последующим обжигом и графитацией по обычной углеродкерамической технологии. Обожженные образцы имеют прочность до 130 МПа, графитированные - до 80 МПа. Методами световой микроскопии установлено чередование чешуек графита и слоев закоксованного пека. На дифрактограммах обожженного материала выделяются размытые линии углеродного материала матрицы и острый пик линии 002 от чешуек ТРГ (см. рис., дифрактограмма 1.). Матрица представлена сильно размытой и сдвинутой в область малых углов линией 002, а также размытыми сливающимися линиями 004 и 100. Линия 002 чешуек ТРГ имеет вид острого пика, наложенного на продолжение в область больших углов отражения размытой линии 002 углеродного материала матрицы, интенсивность других линий отражений от графита чешуек ТРГ незначительна. После графитации (дифрактограмма 2) матрица имеет кристаллическую трехмерно упорядоченную структуру, что видно по появлению интенсивных рефлексов трехмерного упорядочения. У чешуек ТРГ межплоскостное расстояние составляет 0,336 nm, у матрицы 0,357 nm после обжига и 0,34 nm после графитации.



Тонкие чешуйки ТРГ отличаются хорошей электро- и теплопроводностью, высокими смазочными и электроэмиссионными свойствами. Прочность кокса на основе каменноугольного пека регулируется режимами термического отверждения, обжига и графитации. Это позволяет варьировать свойства композиционного материала на основе каменноугольного пека и терморасщепленного графита.

[1] Дмитриев А.В. Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов. Челябинск. ЧГПУ. 2005. 198 с

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $Fe\text{-}Al_2O_3$ И $Fe\text{-}SiO_2$ НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.А.Ильиных[1], А.Н. Фалкова[2],К.О. Чупрунов[1], В.В. Лёвина[1], А.А.Новакова[2]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

ilinyh.igor@gmail.com

Целью работы являлось сравнение эффективности использования $Fe\text{-}Al_2O_3$ и $Fe\text{-}SiO_2$ нанокомпозитов с разным соотношением компонентов в процессе синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) методом каталитического пиролиза углеводородов.

Исходными реагентами для получения $Fe\text{-}Al_2O_3$ и $Fe\text{-}SiO_2$ нанокомпозиций являлись гидроксиды железа α-FeOOH и алюминия $Al(OH)_3$, полученные осаждением щелочью (NaOH) при постоянном pH из хлоридов железа и нитрата алюминия, соответственно, а также диоксид кремния, полученный гидролизом тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ в присутствии раствора аммиака. Для приготовления гидроксидных прекурсоров с разным соотношением компонентов, смеси α-FeOOH и SiO_2 подвергали механическому перемешиванию или гомогенизации ультразвуком, а композиции α-FeOOH - $Al(OH)_3$ получали механическим смешиванием предварительно полученных гидроксидов железа и алюминия или соосаждением железо-алюминиевых гидроксидных систем.

$Fe\text{-}Al_2O_3$ и $Fe\text{-}SiO_2$ композиции получали восстановлением гидроксидных образцов в печи сопротивления в атмосфере водорода.

Синтез УНТ пиролизом пропана с использованием полученных нанокомпозиций в качестве катализаторов проводили в течение часа при температуре 7500С.

Для определения характеристик нанокомпозитов были проведены термогравиметрические исследования, измерение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, электронномикроскопический анализ. Исследования фазового состава исходных прекурсоров и конечных металло-оксидных композиций проводили методом мессбауэровской спектроскопией.

Показана возможность регулирования фазового состава $Fe\text{-}Al_2O_3$ и $Fe\text{-}SiO_2$ нанокомпозиций в ходе их получения методами химического диспергирования.

Изучено влияние способа получения прекурсоров и межфазных взаимодействий, имеющих место в ходе формирования $Fe\text{-}Al_2O_3$ и $Fe\text{-}SiO_2$ катализаторов, на их активность при получении УНТ пиролизом углеводородов.

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО НАНОКОМПОЗИТА $FeCoZr\text{-}Al_2O_3$

Ю.А. Федотова, А.А.Максименко, Ю.В Касюк., В.Г. Баев

Национальный центр физики частиц и высоких энергий БГУ, г.Минск, Беларусь, Julia@hep.by

В данной работе представлено исследование взаимосвязи магнитных и магнитотранспортных свойств гранулированных нанокомпозиционных материалов (*ГНК*) $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ (33 ат.% < x < 59 ат.%), которые представляют собой тонкую пленку (~4 мкм), содержащую ферромагнитные нанокластеры FeCoZr в матрице аморфного оксида алюминия. Синтез производился методом ионно-лучевого распыления в смешанной атмосфере аргона и кислорода ($P=1\cdot10^{-1}$ Па).

Отсутствие насыщения намагниченности *ГНК* при достаточно низких температурах (порядка 50 К), малое значение коэрцитивной силы (при T = 50-300 К) и хорошее совпадение зависимостей намагниченности M в координатах H/T даже для образца с высоким содержанием металлической фазы (x = 59 ат. %) свидетельствует о слабом взаимодействии наночастиц друг с другом и о их преимущественно суперпарамагнитном состоянии при температуре выше 50 К во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Корреляция зависимостей $\Delta\rho(H)/\rho$ и $-(M(H)/M_S)^2$ при T =300 К для различных составов *ГНК* свидетельствует о преобладании спин-зависимого туннелирования в исследуемых нанокомпозитах во всем изучаемом диапазоне концентраций. Спин-зависимый механизм проводимости наблюдается в *ГНК*, содержание металлической фазы в которых меньше порога перколяции, т.е. когда наночастицы и/или их агломераты изолированы друг от друга. Таким образом, в исследуемых *ГНК* отсутствует перколяционный переход даже при достаточно высоких значениях x (59 ат.%). Это объясняется частичным окислением гранул FeCoZr и образованием структуры «ядро-оболочка» в процессе синтеза *ГНК* в кислородсодержащей атмосфере. Данный результат подтверждается проведенными ранее исследованиями фазового состава *ГНК* $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ методом ЯГР-спектроскопии.

Размеры формируемых металлических наночастиц оценены двумя независимыми способами: из аппроксимации зависимостей $M(H)$ и $\Delta\rho(H)/\rho$ *ГНК* функцией Ланжевена и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Средние диаметры d_0 наночастиц, полученные из аппроксимации кривых $M(H)$, совпадают с данными ПЭМ, но значительно отличаются от d_0 наночастиц, полученных из аппроксимации кривых $\Delta\rho(H)/\rho$. Это можно объяснить тем, что намагниченность *ГНК* определяется суперпозицией магнитных моментов металлического ядра и оксидной оболочки, тогда как проводимость ядра FeCoZr существенно больше, чем проводимость оксида. В этом случае туннелирование осуществляется преимущественно между неокисленными ядрами наночастиц в *ГНК*. По этой причине вычисляемый путем аппроксимации $\Delta\rho(H)/\rho$ средний диаметр наночастиц d_0 оказывается существенно меньшим.

Таким образом, при синтезе *ГНК* в кислородсодержащей атмосфере наногранулы FeCoZr частично окисляются, вследствие чего образуется структура «ядро-оболочка». Этим можно объяснять увеличение магнитосопротивления (от 3 % до 6,5 %) и сопротивления исследуемых *ГНК* по сравнению с *ГНК*, синтезированными в атмосфере инертного газа (Ar).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА Fe\Fe_3Ga МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА

Т.Ю.Киселева[1], Ю.В.Фатеева[1], Э.Е.Левин[1], А.А.Новакова[1], Т.Ф.Григорьева[2], А.П.Баринова[2], Д.В.Брагин[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск

Kiseleva_tatiana@mail.ru

С целью изучения взаимодействия твердого металла с металлическим расплавом для создания функционального материала с заданной структурой и свойствами в данной работе исследовался процесс механохимического взаимодействия в порошковой смеси Fe и Ga (Тпл=29°C). Соотношение взаимодействующих металлов в изучаемой композиции составляло Fe:Ga(4:1). Механическая активация проводилась высокоэнергетических шаровых мельницах планетарного типа АГО-2 в атмосфере аргона на временах от 40 секунд до 120 минут. В качестве методов исследования использовали мессбауэровскую спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, электронную просвечивающую микроскопию и дифференциальную сканирующую калориметрию.

Результаты анализа экспериментальных данных показали, что механическая активация смеси fe –Ga приводит к ее быстрому диспергированию. На ранних стадиях активации образуется интерметаллид с максимальной концентрацией легкоплавкого компонента $FeGa_3$. В системе железо-галлий образование твердых растворов Fe(Ga) происходит медленно: до 12 минут активации только на поверхности или зернограничной области частиц железа. Исследования показали, что механохимическое образование твёрдых растворов в системе Fe-Ga требует значительно длительной активации (более 60 минут), что связано с высокой температурой превращений интерметаллида с максимальным содержанием галлия – $FeGa_3$. Установлено, что на больших временах механактивации увеличение количества твердого раствора α- Fe(Ga) и повышение в нем концентрации галлия сопровождается образованием (кристаллизацией фазы) Fe_3Ga двух модификаций. Образуется механокомпозит, в котором разупорядоченная матрица композитных частиц размером 200-250 нм содержит интерметаллидные моноразмерные включения величиной 3-5 нм.

ХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТОВ МАТРИЦА/ВКЛЮЧЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВНУТРЕННИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.В. Кнотько, А.А. Меледин, М.И. Рулев, К.В. Бархатов, В.И. Путляев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

knotko@inorg.chem.msu.ru

С целью исследования возможности и разработки методов управления внутренними твердофазными реакциями в инертной матрице (которые представляют значительный интерес для получения композитов матрица/включение) проведен расчет энергий образования дефектов и их подвижности в твердых растворах на основе кубического ZrO_2 (со структурой флюорита) а также оксидов со структурой каменной соли NiO и CdO. По полученным результатам оценены концентрации избытка анионов, необходимые для достижения равной катионной и анионной подвижностей при различных температурах, откуда был сделан вывод, что в рассмотренных системах протекание внутренней твердофазной реакции можно ожидать только в случае NiO. И для кубического ZrO_2, и для CdO коэффициенты диффузии точечных дефектов были слишком низки, а в случае ZrO_2 кроме того, подвижность анионных дефектов превышала подвижность катионных дефектов для всех соотношений катионов и анионов.

Также (поскольку для случая ZrO_2 использованная при расчете модель ионной связи является весьма грубым приближением) был впервые проведен гликоль-цитратный золь-гель синтез метастабильных твердых растворов ZrO_2-Nb_2O_5 со структурой тетрагонально искаженного флюорита. Было показано, что переход в термодинамически стабильное состояние смеси моноклинного ZrO_2 и твердого раствора на основе $Zr_6Nb_2O_{17}$ в них происходит как при термической, так и при механической обработке (в т.ч. перетирании или прессовании), что наряду с ранее сделанными расчетными оценками, позволяет сделать вывод о бесперспективности этих материалов для решения стоящих в данной работе задач.

С целью изучения возможности регулирования в широких пределах соотношения катион/анион в системах на основе NiO был синтезирован и подвергнут окислительной и восстановительной обработке с последующим анализом содержания кислорода и температурной зависимости сопротивления (включая комплексное сопротивление на переменном токе) ряд твердых растворов NiO-CuO-Cu_2O, при этом впервые была показана достижимость аниондефицитных состояний в твердых растворах на основе NiO.

В качестве модельной системы была изучена твердофазная реакция ионного обмена $CaO+2LiF=CaF_2+Li_2O$ в матрице ранее исследованного твердого раствора NiO-CuO-Cu_2O. Предварительно были рассмотрены взаимодействие CaO с твердым раствором NiO-CuO-Cu_2O-LiF и LiF с твердым раствором NiO-CuO-Cu_2O-CaO. Для всех упомянутых систем исследование показало хорошее согласование экспериментальных и расчетных данных по возможным условиям протекания рассматриваемого процесса по механизму внутренней твердофазной реакции.

С целью исследования возможности и особенностей протекания внутренних твердофазных реакций в стеклообразных инертных матрицах были изучены процессы фазообразования в базальтовом стекловолокне с поверхностью обогащенной ионами Mg^{2+}.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00889-а).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ДОБАВОК НАНОКЕРАМИКИ

О.В. Ковалевская

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
kov.79@bk.ru

Используя порошковые смеси состоящие из частиц на порядок различающихся по размерам, можно повысить исходную плотность прессовок, что является необходимым начальным условием получения требуемого уровня свойств у конечного материала.

В качестве перспективного направления исследований было выбрано использование наночастиц оксида алюминия в качестве упрочняющих добавок при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Цель работы: исследование закономерностей процессов компактирования и формирования структуры материалов на основе СВМПЭ модифицированного оксидом алюминия различной дисперсности и способа получения.

В процессе работы решались следующие задачи: изучение морфологии исходных порошков; влияние различных факторов технологического процесса на формирование структуры компактов и конечные свойства композиционных материалов.

Представлены результаты исследований материалов полученных из смесей порошков: СВМПЭ со средним размером частиц 70 мкм, оксида алюминия Al_2O_3 со средним размером частиц 7 мкм и наноразмерных частиц оксида алюминия Al_2O_3 со средним размером 10 нм. Методами оптической микроскопии (ZEISS Observer.Zlm-Германия) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM-7001F-Япония), рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Bruker8 Advance-Германия), дилатометрии, твердости по Бринеллю (портативный тестер TH160-Китай), исследована морфология исходных порошков СВМПЭ, оксида алюминия Al_2O_3 «оксидал» и нанокерамики, влияние различных технологических факторов на конечные свойства ПКМ из СВМПЭ модифицированного оксидом алюминия и частицами нанокерамики.

Исходя из дифрактограмм материалов из ПКМ при различных температурах, графиков зависимости относительной плотности образцов из ПКМ от температуры нагрева, определены существенные изменения в межчастичном взаимодействии, связанные с образованием контактных перешейков и границ между отдельными фрагментами структуры, происходящие при температуре от 120°С до 130°С. Эти предположения подтверждаются изучением изображений поверхностей компактов

Сочетание требуемых технологических режимов давления прессования, температур и времени позволяют сформировать достаточно однородную беспористую структуру материала с плотностью 1,63 г/см^3 , удовлетворительными показателями твердости по Бринеллю 360 HB, и требованиям по ударной вязкости, соответствующей DIN EN ISO 179-2 > 100 mJ/mm^2.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Комаров[1,2], И.В. Михайлов[2], Y.-T. Chiu[3], S.-M. Chen[3]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г.Москва*

[2]*Тверской государственный университет, г.Тверь*

[3]*Industrial Technological Research Institute, Taiwan*

pv_komarov@mail.ru

Перспективным методом, позволяющим управлять свойствами полимерных нанокомпозитов, является модификация наночастиц поверхностно привитыми полимерами. С помощью подбора модификатора можно получать новые материалы, содержащие наполнители изначально плохо совместимые с полимерной матрицей. В случае нековалентного взаимодействия между привитыми молекулами и полимером-матрицей определяющую роль в формировании физических свойств системы играет строение и свойства переходного слоя полимер/модификатор вблизи поверхности наночастиц.

К настоящему времени на основе ряда теоретических и экспериментальных работ было показано, что физические свойства ультратонких полимерных пленок, заключенных между двумя твердыми поверхностями, подобны нанокомпозитам, в которых наночастицы имеют высокую степень упорядочения. Эта аналогия объясняется тем, что физические свойства гибридных систем в значительной мере определяются свойствами межфазной границы полимер/неорганический материал. Таким образом, задачу изучения наполненных полимеров можно свести к задаче изучения ультратонких пленок на твердой подложке.

Данная работа посвящена исследованию влияния поверхностной плотности и молекулярного веса модификатора на свойства межфазной границы полимер/наночастица в рамках атомистического моделирования. Модель материала был построен в виде наноламината (слоистого нанокомпозита) на основе полиимида 134APB/BPDA (матрица), SiO_2 в форме β-кристабалита (подложка) и молекул алкилсиланила $–SiH_2–[CH_2]n–H$ и –OH групп, которые были использованы в качестве модификатора поверхности подложки. Принципы построения данной модели были взяты из работы [1], в которой изучался похожий материал. Отличие двух моделей состоит в том, что в работе [1] для заполнения свободных валентных связей атомов кремния, расположенных на поверхности подложки, использованы только гидроксильные группы.

В ходе расчетов были получены профили *z*-плотности молекул полиимида, алкилсиланила и доступного свободного объема. Для молекул алкилсиланила были рассчитаны параметры ориентационного порядка и средняя толщина образуемого ими слоя в зависимости от их молекулярного веса и поверхностной плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00671-а)

1. Komarov P. V., Investigation of Thermal Expansion of Polyimide/SiO2 Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulations / P. V. Komarov, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen, P. Reineker // Macromol. Theory Simul. – 2010. – V. 19. – P. 64-73.

РЕЗОРБИРУЕМАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С СООТНОШЕНИЕМ Ca/P=1

С.А. Корнейчук, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,г.Москва
svkorneychuk@gmail.com

Поиск новых резорбируемых материалов для костных имплантатов - актуальная задача современного медицинского материаловедения. Резорбируемые материалы на основе фосфатов кальция (ФК) в организме замещаются нативной растущей костью, так как являются источником необходимых для построения костной ткани элементов. Сейчас применяются материалы, содержащие в качестве резорбируемой фазы трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ). В качестве альтернативных резорбируемых фаз рассматриваются пирофосфат кальция (ПФК), полифосфаты кальция, фосфатные стекла, карбонат кальция, а также ренанит (двойной фосфат натрия кальция, $NaCaPO_4$). Двойные фосфаты кальция и щелочного металла обладают более высокой растворимостью по сравнению с ТКФ благодаря замещению иона Ca^{2+} на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом. Двойные фосфаты обычно получают при высокой температуре (выше 600^oC) взаимодействием ФК и соединения щелочного металла.

Цель работы состояла в получении резорбируемой керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочного металла K, Na.

В данной работе были поставлены следующие задачи:

1. синтез из водных растворов ацетата кальция и растворимых орто- и пирофосфатов (Na, K, NH_4^+) порошков фосфатов кальция с Ca/P=1, а именно брушита $CaHPO_4*2H_2O$ и аморфного фосфата кальция (АФК);
2. исследование свойств синтезированных порошков фосфатов кальция с Ca/P=1, а именно брушита $CaHPO_4*2H_2O$ и аморфного фосфата кальция (АФК), содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза ацетаты натрия калия и аммония;
3. исследование термической эволюции порошковых систем, состоящих из фосфата кальция и сопутствующего продукта реакции (ацетатов калия, натрия и аммония) в интервале температур 600-1100°C;
4. исследование керамики микроструктуры керамики на основе двойных фосфатов;

Порошки фосфатов кальция были получены соосаждением из водных растворов по следующим реакциям:

$$Ca(CH_3COO)_2 + X_2HPO_4 + 2H_2O = CaHPO_4*2H_2O + 2XCH_3COO, \quad (1)$$

$$2Ca(CH_3COO)_2 + X_2P_2O_7 + 2H_2O = АФК + 4XCH_3COO, \quad (2)$$

где $X=K^+$, Na^+, NH_4^+

В ходе данной работы получена керамика, содержащая фазы двойные фосфаты кальция, таких как $NaCaPO_4$, $KCaPO_4$, $Ca_{10}Na(PO_4)_7$, $Ca_{10}K(PO_4)_7$. Эксперименты in vitro подтвердили, что двойные фосфаты кальция обладают резорбируемостью, сопоставимой с $Ca_2P_2O_7$ (ПФК) и более высокой, чем у $Ca_3(PO_4)_2$. Уровень pH в водных растворах двойных фосфатов близок к нейтральному и составляет около 6,5-8 для различных фосфатов, что делает их годными для дальнейших биологических испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-00866 и Госконтракта П403.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕР – КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ (УПТФЭ/CdS), ПОКРЫТОГО МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Ю. Кузнецова[1], А.В. Макарова[1], И.Д. Кособудский[2], С.А. Портнов[1]

[1]Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского
[2]Саратовский Государственный Технический Университет, г.Саратов
vikvikk90@gmail.com

Разработана методика синтеза композитного материала, содержащего сульфиды d-металлов, стабилизированного на поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), формирования упорядоченных покрытий на поверхности твердой подложки. Приведены исследования их морфологии, элементного состава и оптических свойств.

Для гидрофилизации частиц композита на основе УПТФЭ и наночастиц сульфида кадмия их навеску суспензировали в водном растворе полистиролсульфоната натрия (ПСС). Затем на частицы композита наносили наночастицы магнетита. Для предотвращения спонтанной десорбции наночастиц магнетита микрочастицы композита покрывали слоем полистиролсульфоната натрия.

Полученные микрочастицы композита использовали для формирования планарных покрытий.

Выводы:

Полученный композитный материал может быть покрыт оболочкой, содержащей магнитные наночастицы, что позволяет управлять процессом формирования покрытий на его основе при помощи магнитного поля.

Покрытия, получаемые в отсутствие магнитного поля, имеют неупорядоченную структуру.

Покрытия, получаемые в однородном магнитном поле, имеют упорядоченную структуру и содержат частицы, однородные по гранулометрическому составу.

Покрытия, получаемые в неоднородном магнитном поле, имеют объемную морфологию.

Коэффициент поглощения покрытий может варьироваться путем изменения объемной доли CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32597а и 06-08-01011а), Российского Фонда поддержки отечественной науки «Поддержка развития научного потенциала Высшей школы» АВЦП.2.1.1./8014. и 2.1.1/575.

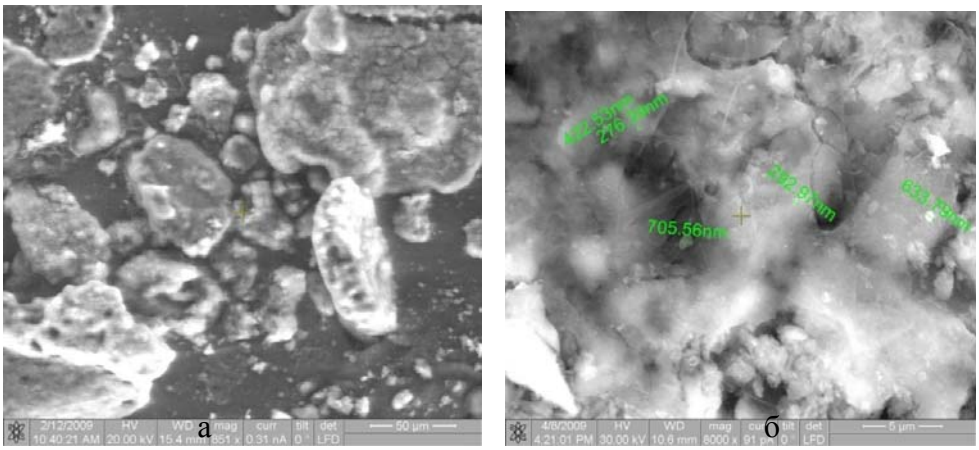
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

И.Б. Кузьмин

Владимирский государственный университет им. А.Г и Н.Г.Столетовых, г.Владимир
Kuzmin-IB@yandex.ru

Многообразие функциональных требований к бетону привело к необходимости разработки и исследования различных составов бетонных смесей, технологий их приготовления и направленного структурообразования бетона. Использование мелкозернистого (песчаного) бетона вместо бетона на щебне не только повышает экономическую эффективность строительства, но и обеспечивает ряд других преимуществ из-за упрощения технологии приготовления бетонной смеси и отказа от необходимости организации складского и сортировочного хозяйств для приемки, переработки и хранения щебня.

С совершенствованием лабораторного оборудования появилась возможность проведения исследований мелкозернистого бетона на наноразмерном уровне с применением в композициях наноразмерных углеродных материалов. Проводимые исследования по наномодифицированию бетонных смесей были обусловлены созданием нанокомпозитов, превышающих по исследуемым характеристикам существующие мелкозернистые бетоны. Исследования велись с применением растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Рис.1).



а б

Рис. 1. Виды образцов, полученные на РЭМ Quanta 200 3D:
а – наномодификатора; б – нанобетона

На Рис.1а представлен вид образца – порошка наномодификатора при 851 кратном увеличении, а на Рис.1б – наномодифицированного мелкозернистого бетона при увеличении в 8000 раз. При этом, например, порошок наномодификатора удалось исследовать при разрешении в 32771 раз.

Полученные качественные изображения позволяют проводить наиболее корректное сравнение различных характеристик исследуемых материалов.

ЭФФЕКТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ

Г.П. Александрова, М.В. Лесничая, Ю.А. Мячин, Б.Г. Сухов

Иркутский институт химии СО РАН, г.Иркутск
alexa@irioch.irk.ru

В настоящее время нанокомпозитные материалы являются актуальным объектом исследования, находящим применение во многих областях науки и техники. Особое внимание уделяется созданию биологически активных нанокомпозитов, в том числе и с наночастицами серебра, обладающими выраженной антимикробной активностью, что делает их незаменимым фармацевтическим агентом по борьбе с заболеваниями, вызываемыми патогенной и условно-патогенной микрофлорой. Нами разработаны условия создания биосовместимых нанокомпозитов с содержанием наночастиц серебра, варьирующимся в широком интервале, и проведено исследование особенностей их поведения при повышенных температурах.

Методом термогравиметрического анализа в условиях линейного подъема температуры изучены термические характеристики серебросодержащих нанокомпозитов на основе природных галактозосодержащих полисахаридов: арабиногалактана, галактоманнана и каррагинана. Показано влияние молекулярной массы стабилизирующих матриц и содержания серебра в нанокомпозитах на их термическое поведение. Определены интервалы термоустойчивости нанокомпозитов, находящиеся в области до 2000С, что позволило сделать заключение о возможности проведения термической стерилизации материалов путем автоклавирования в стандартных условиях в целях соблюдения санитарно-эпидемиологических норм при создании на их основе лекарственных препаратов. Установлено определяющее влияние наноразмерной металлической компоненты в нанокомпозитах на протекание процессов термодеструкции новых материалов.

Обнаружен эффект наноструктурирования материалов, проявляющийся при формировании наночастиц серебра в матрице полисахаридов и приводящий к понижению энергии активации термодеструкции, а соответственно, к уменьшению интервала термоустойчивости серебросодержащих нанокомпозитов по сравнению с исходными полисахаридами.

Разработанные серебросодержащие нанобиокомпозиты с установленной антимикробной активностью найдут широкое применение при создании новых фармацевтических препаратов с улучшенными медико-биологическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке интеграционных проектов СО РАН №9 и 47.

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Pd

А.А. Максименко, Е.К. Белоногов, Ф.И. Донцов

Воронежский государственный университет, г.Воронеж
rnileme@mail.ru

Одним из путей создания мембран для очистки водорода являются вакуумные технологии, которые позволяют в широких пределах управлять структурой и фазовым составом. Высокая температура конденсации развивает рельеф поверхности и увеличивает размер кристаллитов плёночной мембраны. В данной работе изучено влияние структуры на водородную проницаемость.

Пленки Pd толщиной до 8 мкм получали методом магнетронного распыления (МР) в среде аргона (10^{-1}Па). В качестве подложки применяли пластины окисленного кремния SiO_2 и свежерасщеплённого фторфлогопита (ФФ). Температуры подложек ($T_п$) изменяли от 300 до 1200К. Фазовый состав, структуру и ориентацию исследовали методами ПЭМ, ДБЭ и рентгеновской дифрактометрии (РД). Исследование методом "cross-section" проведено на установке "Quanta-3D".

На неподогреваемых подложках SiO_2 получены плёнки Pd толщиной 8 мкм, характеризующиеся градиентной структурой: у подложки расположены высокодисперсные (50 – 100 нм) неориентированные кристаллиты; начиная с толщины плёнки 500нм и до 2000 нм присутствуют более крупные кристаллиты (300 – 500нм) с незначительной аксиальной текстурой (111); с толщины 2000 нм начинается рост аксиально - текстурированных кристаллитов с латеральным размером 2 – 5 мкм. Водородная проницаемость таких плёнок составляет $0{,}1\cdot10^{-3}$ $\frac{см^3\cdot мм}{см^2\cdot с\cdot кПа^{1/2}}$, что на порядок ниже проницаемости мембран полученных прокаткой [1]. Повышение Тп до 750К приводит к увеличению размеров аксиально - текстурированных кристаллитов у подложки до 500нм, с ростом толщины происходит формирование кристаллитов с латеральным размером 2 – 5 мкм. Водородная проницаемость таких плёнок составляет $1\cdot10^{-3}$ $\frac{см^3\cdot мм}{см^2\cdot с\cdot кПа^{1/2}}$.

Дальнейшее повышение Тп приводит к столбчатому росту кристаллитов: при высоте 8 мкм, их диаметр составляет 2 – 5 мкм. Плёнки хрупкие. Аксиальная текстура (111) появляется вследствие селективного роста кристаллитов.

Размер кристаллитов плёнок, сконденсированных на ФФ в 2 – 3 раза превышает размер кристаллитов плёнок сконденсированных на SiO_2. Ориентированная кристаллизация плёнок начинается при Тп=700К, при Тп=850К формируются эпитаксиальные <111> крупноблочные плёнки с размером блоков 5 – 8 мкм. При Тп = 1100 – 1200К происходит формирование эпитаксиальных монокристаллических плёнок. Водородная проницаемость таких плёнок составляет $14\cdot10^{-3}$ $\frac{см^3\cdot мм}{см^2\cdot с\cdot кПа^{1/2}}$, что на порядок выше проницаемости мембран полученных прокаткой

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-08-00214а).

1. Г.С. Бурханов, Н.Б. Горина, Н.Б. Кольчугина, Н.Р. Рошан /Сплавы палладия для водородной энергетики// Рос. химич. журн. 2006. Т. L. № 4. С. 36-40.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА $FeCoZr-Al_2O_3$ ДЛЯ ДАТЧИКОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ю.А.Федотова, А.А.Максименко, И.А.Свито, Ю.В.Касюк

Белорусский государственный университет, г.Минск, Беларусь
Julia@hep.by

На данный момент в качестве чувствительных сенсоров магнитного поля перспективным представляется использование наноструктурированных материалов, обладающих достаточно высокими ($\Delta\rho/\rho$~10%) значениями магнитосопротивления. Проектирование и производство таких материалов имеет важное значение для разработки спинтронных устройств: датчиков магнитного поля, СВЧ наноосцилляторов, спинтронных транзисторов, магнитной оперативной памяти. Для создания датчиков магнитного поля можно использовать несколько видов наноструктур: гранулированные нанокомпозиты (ГНК) с магнитными наногранулами, внедренными в немагнитную матрицу, и многослойные системы, состоящие из наноразмерных чередующихся магнитных слоев и немагнитных прослоек, нанесенных на подложку. Однако, ГНК обладают рядом преимуществ перед многослойными структурами: более простой и дешевый метод производства и отсутствие необходимости прикладывать реверсивное поле к ГНК для изменения его сопротивления, поскольку, после выключения магнитного поля сопротивление ГНК восстанавливается в течение τ~10-8 с.

ГНК $FeCoZr-Al_2O_3$, который представляет собой тонкую пленку (~4 мкм) аморфного оксида алюминия с ферромагнитными нанокластерами FeCoZr, синтезированную методом ионно-лучевого распыления в смешанной атмосфере аргона и кислорода, обладает необходимым набором характеристик при комнатной температуре (высокое значение удельного электросопротивления ρ ~10^{-3}Ом·м, малое значение коэрцитивности Hc < 5 Э, высокое значение магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho=(\rho(B)-\rho0)/\rho0$ ~ 6 %), которые делают его перспективным материалом для создания датчиков магнитного поля.

Известные способы фиксации магнитных полей, основанные на гальваномагнитных явлениях в материалах, имеют ряд недостатков и ограничений в рабочих режимах измерения, таких как сложность производства; большой фликкер-шум; высокая потребляемая мощность; низкая магниточувствительность; большие размеры; узкий температурный диапазон измерения (200 К до 350 К). Датчики магнитного поля на основе ГНК $FeCoZr-Al^2O^3$ будут иметь более широкие диапазоны работы. Они смогут функционировать с высокой точностью: в магнитных полях малой (~10 Гц) и большой (~10 МГц) частоты; в широком диапазоне температур (10 – 450 К); в полях малой (~10-2 кЭ) и большой (~80 кЭ) напряженности. Следует отметить, что датчики магнитного поля на основе ГНК $FeCoZr-Al^2O^3$ будут обладать достаточно компактными размерами.

Получение ГНК с воспроизводимыми электрическими и магнитными свойствами является перспективной задачей, многие пункты которой уже решены, и в недалеком будущем это позволит создать датчики магнитного поля, существенно превосходящие аналоги по своим характеристикам.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti-Zr-C

О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, manakova_ol@mail.ru

Композиционные материалы на основе карбидов находят широкое применение во многих областях промышленности. Так материалы Ti-Zr-C применяются в качестве инструментальных материалов, электродных материалов для упрочнения штампов для горячего и холодного прессования методом электроискрового легирования. Обладая твердостью около 20 ГПа, данные материалы характеризуются повышенной хрупкостью и высокой пористостью. Для увеличения прочности указанных керамических материалов в их состав была добавлена металлическая связка на основе Ni.

В данной работе методом СВС- компактирования из наноструктурированной шихты были получены образцы $(Ti,Zr)_{1-x}C_x$+Me-связка. Были проведены комплексные материаловедческие исследования, позволившие определить: пористость, твердость, прочность, жаростойкость и фазовый состав.

Структура синтезированных сплавов системы Ti-Zr-C с 20% связки по результатам металлографического анализа является многофазной и состоит из зерен полиэдрической формы твердого раствора на основе карбида титана размером 0,6 – 2,4 мкм, между которыми располагается связка, прослойки которой имеют толщину от 0,2 до 2 мкм. Структура сплавов после отжига (850°C, 1 час) характеризуется более округлыми зернами сложного карбида $(Ti,Zr)_{1-x}C_x$ размером 1 – 4,5 мкм в окружении связки толщиной около 1 мкм.

Исследование состава и структуры синтезированных образцов на основе сложного тройного карбида методом рентгеноструктурного анализов показало, что в образцах системы Ti-Zr-C, основной фазой является твердый раствор нестехиометрического двойного карбида (Ti,Zr)C. В небольшом количестве присутствуют фазы $ZrNi_2Al$ (до 15,4%) и алюминий (до 2,7%) в образцах с содержанием циркония до 18%.

В результате отжига количество твердого раствора (Ti,Zr)C уменьшается, часть избыточного Ti, выделяясь из твердого раствора, взаимодействует со связкой, образуя интерметаллиды Ni_3Ti (до 4,8%) и NiTi (до 14,5%) и фаза Лавеса (Zr,Ti) Me_2 (до 5,1%), где вместо Me может быть Ni, Co или Cr.

Наличие связки позволило существенно снизить пористость образцов почти в 10 раз, и тем самым повысить твердость в 2 раза и улучшить прочностные характеристики.

А также, добавление связки до 20% повышает жаростойкость системы Ti–Zr–C, дальнейшие увеличение количества связки ведет к значительному снижению жаростойкости. Для сравнения, привес за 30 часов для образца с 5% связки составил 171 г/м^2, с 20% связки – 137 г/м^2, с 30% связки – 236 г/м^{2}а для образцов без связки – 170 г/м^2.

Таким образом, разработанный дисперсионно-твердеющий композиционный материал состава Ti-Zr-C с 20% связки на основе Ni был рекомендован для применения в качестве электродов для нанесения износостойких и жаростойких покрытий на титановые сплавы электроискровым легированием.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГРАНУЛ СОСТАВА $WC_{НАНО}$-Me ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

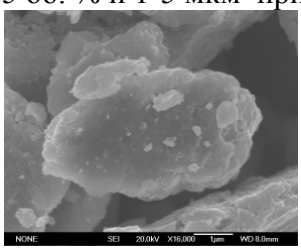
Н.В. Митюшина[1], Е.А. Левашов[1], С.И. Рупасов[1], И.Ю. Смуров[2]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва
[2]ENISE-DIPI, Saint-Etienne, France
mityushina@gmail.com

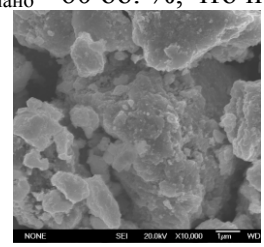
Селективная лазерная наплавка (СЛН) является эффективной промышленной технологией нанесения толстослойных покрытий с контролируемой геометрией обработки поверхности. Для получения этим методом многофункциональных трибологических покрытий, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, широко используют композиционные порошки, состоящие из твердого износостойкого карбида вольфрама WC и пластичной матрицы, обеспечивающей низкий коэффициент трения, высокую адгезионную прочность сцепления с подложкой и сплошность покрытия.

В промышленных установках для нанесения покрытий используют порошки зернистостью не более 50 мкм, а чаще всего смеси порошков из нескольких компонентов. При этом добиться равномерного распределения компонентов в смеси удается не всегда, в результате чего напыленные покрытия получаются неоднородными. Целью данного исследования являлось получение композиционных гранул заданного состава с помощью высокоинтенсивного механического легирования. Для этого в качестве металлической матрицы использовали порошки Cu, Ni, Sn, Co, а в качестве упрочняющей фазы - нанопорошок карбида вольфрама с размером частиц 40-50 нм при содержании $WC_{нано}$ в смеси 25 и 60 об. %.

Механическое легирование проводили в планетарной мельнице Pulverisette5 (FRITCH, Германия) в стальных барабанах со стальной шаровой загрузкой при соотношении масс шаров и шихты 20:1. Порошки смешивали в течение 30-90 мин при 300-400 об/мин с добавлением этанола в количестве 2% от массы загрузки для того, чтобы избежать налипание мягких металлов на шары и стенки барабана. Исследование состава, структуры и морфологии полученных композиционных гранул проводили методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. В ходе механического легирования смеси порошков в течение 60 мин были получены гранулы размером около 10 мкм для концентрации $WC_{нано}$ = 25 об. % и 1-5 мкм при $WC_{нано}$= 60 об. %, что показано на рисунке.



25 % об.



60% об.

При этом достигнуто равномерное распределение наночастиц карбида вольфрама в гранулах. Показано, что изменение длительности механического легирования позволяет управлять размером образующихся гранул.

В работе показана перспектива применения композиционных гранул не только для технологии СЛН, но и для получения дисперсно-упрочненных наночастицами электродов для электроискрового легирования. Гранулы имеют хорошую формуемость при давлении 6-7 т/см^2 и достаточную спекаемость.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СВС В СИСТЕМЕ $Fe\text{-}Al\text{-}ZrO_2^{НАНО}$

Д.О. Московских [1], В.В. Курбаткина [1], Н.А. Кочетов [2]

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва*

[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка*

В настоящее время актуальной является задача создания и совершенствования новой техники, работающей в условиях высоких температур и агрессивных сред. Это невозможно без новых материалов и технологий их изготовления. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды.

Среди перспективных интерметаллидных конструкционных материалов, обладающих уникальным комплексом физико-механических и служебных свойств, получивших распространение в последние годы, особое место занимают материалы на основе алюминида железа. Эти материалы более легкие (плотность 6,7 г/см) и значительно более дешевые, чем многие жаропрочные сплавы. При их изготовлении для обеспечения заданного уровня служебных свойств в условиях высоких температур не требуется дефицитных легирующих элементов. Обладают высокой стойкостью против окисления и сульфидной коррозии.

По химическим свойствам интерметаллиды отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов с иным соотношением компонентов.

В работе исследовано влияние времени механического активирования на реакционную способность смеси. Использовались порошки железа ПЖВ (дисперсностью 45 мкм), алюминия АСД-1 (дисперсностью 20 мкм) и нанодисперсного диоксида циркония (17 × 10-3 мкм). Смеси порошков подвергались механической активации в шаровой планетарной мельнице АИР-0.015 с ускорением 25g. Исследование структуры и свойств исходной шихты и после различных режимов активирования проводили методами рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, а также калориметрии.

По результатам комплексного исследования МА образцов, был выбран оптимальный режим активирования.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТА С ДОБАВЛЕНИЕМ ZrO_2

А.Г. Колмаков, И.Б. Опарина, П.А. Быков, А.Е. Жирнов, В.И. Антипов

Институт металлургии и материаловедения РАН, им. А.А. Байкова, г.Москва, ibo@imet.ac.ru

Исследуемый материал - полиметилметакрилат (ПММА) в исходном состоянии и с добавлением двуокиси циркония, стабилизированного церием. Размер частиц порошка ZrO_2 составлял не более менее 500 мкм. Исходный образец ПММА получен в лабораторных условиях путём полимеризации жидкого мономера. Образец с приполимеризованным ZrO_2 получен фронтальным ростом ПММА. На последней стадии во фронт полимеризации добавлена насыщенная суспензия оксида циркония в мономере, содержание этого компонента оценивается 50 % по массе.

Трибологические испытания образцов полимеров с добавками ZrO_2 проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: палец (КМ) против диска (контртело) из стали 45 (HRC>63). Диаметр пальца 6,3 мм. Скорость испытания (0,37 м/с). Осевую нагрузку изменяли в пределах от 7 до 23 Н. Время испытаний при каждой нагрузке составляло 10 мин. Сила трения фиксировалась тензодатчиком.

Рис. 1,а показывает результаты испытаний образца ПММА. При нагрузках 7 и 11 Н процесс трения нестабилен - идёт приработка образцов, далее процесс стабилизировался. Средний коэффициент трения равен 0,6. Результаты испытания образца ПММА с добавками ZrO_2 представлены на рис 1,b. В отличие от первого образца, приработка завершилась при нагрузке 7 Н. С увеличением нагрузки процесс протекал стабильно с постоянным коэффициентом трения равным 0,48.

Испытания показали, что добавки ZrO_2 увеличивают стабильность процесса трения и снижают коэффициент трения (с 0,6 до 0,48).

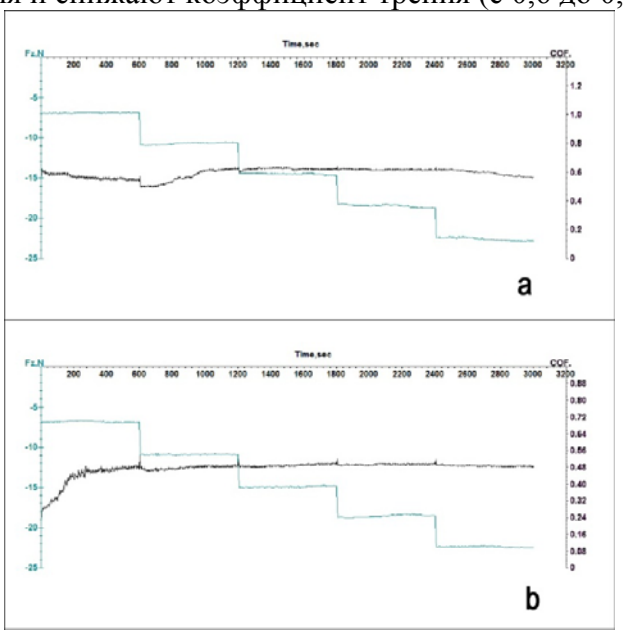


Рис. 1. Зависимости силы и коэффициента трения от времени ПММА (a) и ПММА с добавлением ZrO_2 (b)

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.В. Петровская, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, А.П. Кощеев, С.А. Хатипов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва

petrovskaya@cc.nifhi.ac.ru, koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Ультрадисперсные детонационные алмазы (УДА), синтезируемые из взрывчатых веществ, являются перспективным наноматериалом для использования в качестве наполнителей полимеров [1]. Разработанные технологии позволяют производить УДА в промышленных масштабах. Детали технологии синтеза УДА, используемые различными производителями, слабо влияют на средний размер алмазных наночастиц (4-6 нм), однако существенно влияют на химический состав и структуру функционального слоя на поверхности частиц [2]. В работе приведены результаты исследований триботехнических характеристик полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УДА при использовании УДА, синтезированных в различных условиях.

Использованы коммерчески доступные УДА двух типов (СН-7 и К-2), различающихся как условиями детонационного синтеза, так и технологией химической очистки [2]. Для модификации химии поверхности УДА использована термообработка в вакууме и в присутствии кислорода. Химию поверхности УДА характеризовали методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Композиты УДА/ПТФЭ готовили по единой технологии, включающей механическое диспергирование порошкообразной смеси ПТФЭ (марка ПН-90) и 2,5 вес.% УДА в мельнице ножевого типа, прессованием смеси с последующим спеканием заготовок на воздухе. Трибологические испытания проводили в кинематической схеме палец-диск (Ra=0.15, HRc=40) без смазки при нагрузке 5 МПа и скорости скольжения 1 м/с. Степень кристалличности полимерной матрицы определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Установлено, что присутствие УДА приводит к повышению износостойкости ПТФЭ-композита. Однако, этот эффект существенно зависит от типа УДА. Для наполнителей СН-7 и К-2 износ на этапе установившегося трения различается в 6 раз. Обнаружена также зависимость степени кристалличности ПТФЭ от типа использованного УДА-наполнителя.

На основе результатов сравнительного масс-спектрометрического исследования функционального покрова частиц УДА в исходном и модифицированном состоянии установлена наиболее вероятная причина обнаруженного эффекта, связанная с концентрацией и структурой кислородсодержащих поверхностных групп в УДА.

Обсуждаются возможные механизмы влияния состава и структуры функциональных поверхностных групп в УДА на свойства ПТФЭ-композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

1. В.Ю. Долматов. Российские Нанотехнологии, т. 2, с. 19-37, 2007.

2. А.П. Кощеев. Российский Химический Журнал, т. 52, №5, с. 88-96, 2008.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

А.А. Семенова[1], Е.А. Гудилин[1], А.П. Семенов[2], Ю.Д. Третьяков[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва*

[2]*Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН, г.Улан-Удэ*

semenova@fmlab.ru

Метод гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, или surface enhanced Raman spectroscopy, SERS), обладая высокой чувствительностью, позволяет получать информацию о структуре молекул, в том числе в составе живых систем in vivo [1]. Актуальной задачей является создание наноструктурированных подложек, содержащих наночастицы благородных металлов, которые, благодаря плазмонному резонансу, позволяют усиливать сигнал КР от ряда биологических молекул, входящих в состав клеточных структур. В настоящей работе предлагается создание подложек на основе диоксида кремния и наночастиц серебра, включающее несколько этапов: 1) синтез микросфер диоксида кремния гидролизом тетраэтоксисилана в щелочной среде (метод Штобера [2]); 2) осаждение мультислоев полученных сфер на стеклянные подложки; 3) нанесение кластеров серебра методом ионного распыления. Распыление мишеней серебра пучком ускоренных ионов аргона проводили в ионно-лучевой электровакуумной установке [3] (предельное давление 10^{-2} Па, ускоряющее напряжение 8 кВ, ток ионного пучка 1 мА). При этом варьировали время напыления (1, 3, 5, 10 мин) и ориентацию подложки относительно мишени (45о, 90о и 0о). Средний диаметр микросфер диоксида кремния, по данным ПЭМ, составил 235 – 250 нм, средний размер кластеров серебра – 3 – 25 нм (рис. 1). В спектрах поглощения наноструктурированных подложек наблюдалось наличие плазмонного пика в области 450 – 500 нм (рис. 2). Подложки подобного типа в перспективе могут служить элементами так называемых lab-on-chip, которые позволят проводить исследование живых клеток в интактном состоянии (например, эритроцитов), в связи с чем могут найти применение непосредственно для диагностики заболеваний в медицине или для проведения экспертизы в криминалистике.

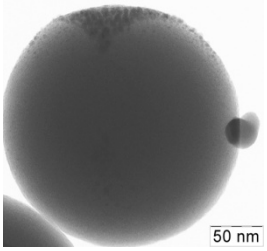


Рис. 1. ПЭМ-изображение одиночной композитной частицы

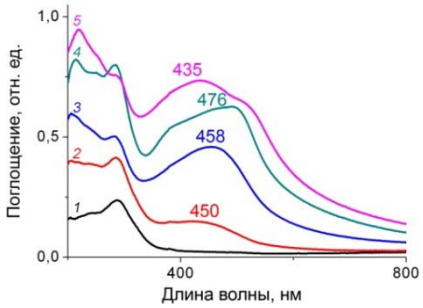


Рис. 2. Спектры поглощения подложек без серебра *(1)* и с серебром *(2 – 5)*. Время напыления: 1 *(2)*, 3 *(3)*, 5 *(4)* и 10 мин *(5)*. Угол между подложкой и мишенью при напылении 45°.

1. N.A. Brazhe, S. Abdali, A.R. Brazhe, O.G. Luneva, N.Y. Bryzgalova, E.Y. Parshina, O.V. Sosnovtseva, G.V. Maksimov, Biophysical Journal, 97, No. 12: 3206 (2009).

2. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Colloid Interface Sci., 26, No. 1: 62 (1968).

3. А.П. Семенов, И.А. Семенова, Приборы и техника эксперимента, 3: 139 (2010).

СИНТЕЗ И ИСЛЕДОВАНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

С.В.Столяр, И.Н.Анфимова, Т.В.Антропова, И.А.Дроздова

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, stolser@yandex.ru

Основой многих нанопористых и кварцоидных стекол является система Na_2O-B_2O_3-SiO_2. Целью данной работы являлось продолжение исследования процессов фазового разделения в системе Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 с помощью дилатометрических методов и просвечивающей электронной микроскопии, начатое в работе [1]. В работе [1] были синтезированы и исследованы методами дилатометрии и электронной микроскопии 3 стекла системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2 с добавками 11.5, 8.8 и 6.4 мол. % Fe_2O_3 (по синтезу) для 4 разных режимов термообработки. Термообработка применялась для развития процессов фазового разделения стекла и образования различных агломератов железосодержащих соединений, ответственных за магнитные свойства. Согласно [2], в стекле с 11.5 мол. % Fe_2O_3, термообработанного при 550 ^{0}C в течение 122 часов, присутствуют неоднородности имеющие магнитную природу. Значение индукции коэрцитивного магнитного поля образца стекла составляет 80 мТ [2].

В настоящей работе нами синтезированы еще два стекла системы Na_2O-B_2O_3-SiO_2 с постоянным содержанием Na_2O и Fe_2O_3, равным 8 мол. % (по синтезу) и разным содержанием B_2O_3 и SiO_2. Стекла были подвергнуты тепловой обработке при 550 - 700 ^{0}C для получения образцов с различной фазовой структурой. Дилатометрические кривые (температурная зависимость удлинения образца) снимали при нагревании образцов со скоростью 3 град./мин. в температурном интервале от комнатной температуры до 600-700 ^{0}C. По дилатометрическим кривым были определены температуры стеклования (Tg) и рассчитаны коэффициенты теплового расширения как выше (α_e), так и ниже интервала стеклования (α_e). Электронномикроскопические исследования были проведены на приборе ЭМ-125 ОАО SELMI при ускоряющем напряжении 75 кВ (разрешающая способность ~ 10 нм).

В докладе рассмотрены зависимости Tg, α_e и α_g от состава исследованных стекол и от условий термообработки, а также обсуждены полученные структуры стекол на основе электронномикроскопических исследований.

Работа поддержана ПФИ ОХНМ-02 РАН и РФФИ 11-03-00747а.

1. Столяр С.В., Анфимова И.Н., Антропова Т.В., Дроздова И.А. Новые двухфазные железосодержащие натриевоборосиликатные стекла для получения нанопористых материалов с магнитными свойствами // Тезисы докл. II Межд. Научная конф. “Наноструктурные материалы-2010 : Беларусь – Россия - Украина“ (19-22 октября 2010 г., Киев, Украина). С. 370.

2. Поречная Н.И., Плясцов С.А., Набережнов А.А., Филимонов А.В. Топография и магнитный отклик железосодержащего стекла по данным магнитно-силовой микроскопии // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». 2010. Вып. 4 (в печати).

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

А.П. Кощеев, П.В. Горохов, А.А. Перов, А.В. Терешенков, С.А. Хатипов

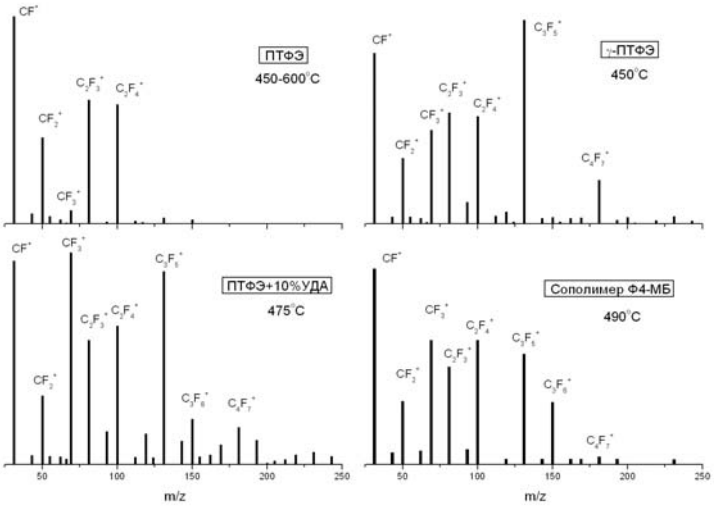
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва

koscheev@cc.nifhi.ac.ru, tereshenkov@cc.nifhi.ac.ru

С целью обнаружения возможного влияния наполнителя в виде ультрадисперсных детонационных алмазов (УДА) на свойства полимерной матрицы исследован состав газовых продуктов деструкции УДА/ПТФЭ композита при вакуумном пиролизе.

ПТФЭ-композиты с УДА-наполнителем (0,03-10 вес.%) готовили механическим диспергированием смеси, прессованием и спеканием. Терморазложение образцов при программированном нагреве (5°С/мин) до 700°С в вакууме контролировали с помощью масс-спектрометрии. В качестве модельных фторполимеров с модифицированной структурой цепей (двойные связи, боковые ответвления и др.) использованы образцы сополимера Ф-4МБ и радиационно-модифицированного ПТФЭ. Исследованы также ПТФЭ-композиты с наполнителями микронных размеров (кокс, углеволокно и др.).

Для ПТФЭ без УДА основным продуктом терморазложения в интервале 420-620°С является мономер C_2F_4 (m/z=31, 50, 81, 100). Для ПТФЭ с наполнителями микронных размеров характеристики терморазложения не отличались от чистого ПТФЭ. Для УДА/ПТФЭ композитов в масс-спектрах наблюдались «тяжелые» ионные фрагменты C_3F_5, C_3F_6, C_4F_7 и др., преобладающие при пониженных температурах и отсутствующие в чистом ПТФЭ (см. рисунок).



Аналогичный эффект наблюдался и для сополимера и радиационно-модифицированного ПТФЭ. Обнаруженное сходство между характеристиками терморазложения УДА/ПТФЭ композита и ПТФЭ с модифицированной структурой полимерных цепей свидетельствует о возможном химическом взаимодействии между нанонаполнителем и полимерной матрицей ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП (государственный контракт № 02.523.12.3024).

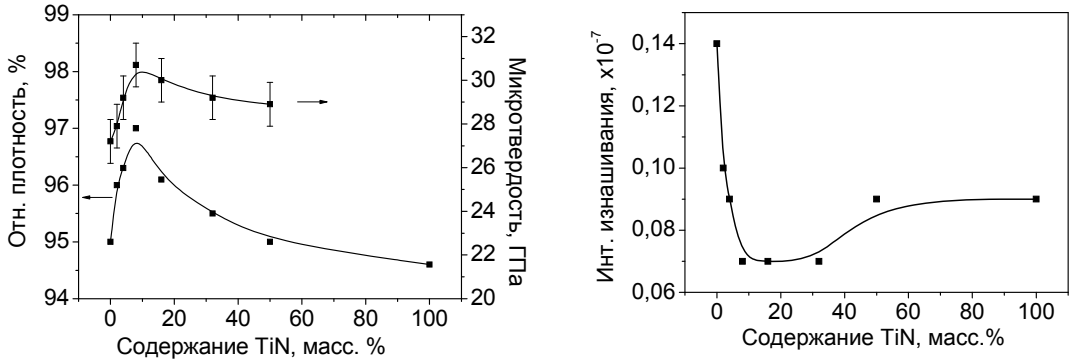
ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ TiB_2/TiN, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В.С. Урбанович[1], А.В. Копылов[1], Р.А. Андриевский[2], Д.И.Сарока, А.А.Шевченок, L.Jaworska[4], P.Klimczyk[4], P.Figiel[4]

[1]НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь
[2]Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка
[3]Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
[4]The Institute of Advanced Manufacturing Technology,Cracow, Poland
urban@ifttp.bas-net.by

Спекание при высоких давлениях является одним из эффективных методов консолидации нанопорошков тугоплавких соединений без использования активирующих добавок, обеспечивающих формирование плотной нанокристаллической структуры и повышение физико-механических свойств спеченного материала при одновременном сокращении времени спекания. Целью данной работы являлось исследование влияния нанокристаллического нитрида титана на физико-механические свойства композитов на основе микрокристаллического диборида титана, спеченных при высоких давлениях.

В качестве исходных использовались смеси микропорошка диборида титана со средним размером частиц около 60-80 мкм и нанопорошка нитрида титана со средним размером частиц 55 нм. Спекание образцов производилось при давлениях 2,5 и 4 ГПа в устройстве высокого давления типа «наковальни с углублениями» при температурах 1200-1600 ºС. Зависимости плотности, микротвердости и износостойкости спеченных композитов от содержания добавки нанокристаллического TiN в исходную шихту представлены на рис.1. Экстремальные значения микротвердости композита достигаются при содержании нитрида титана 8 %.



а б

Рис. 1. Влияние содержания TiN на плотность, микротвердость (а), износостойкость (б) композитов TiB_2/TiN, спеченных при давлении 2,5 ГПа и температуре 1200°С.

Установлено, что при увеличении давления спекания до 4 ГПа микротвердость фазы на основе TiB_2 возрастает до 37 ГПа. Исследованы также микроструктура, величина микронапряжений, модуль упругости и трещиностойкость композитов различного состава. Полученные результаты обсуждаются в сравнении с имеющимися литературными данными.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕКСА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНАМИ

И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.В. Усков, А.В. Нефедов

Воронежский государственный технический университет, г.Воронеж
a_uskov@mail.ru

Экспериментальное получение графенов, их высокая прочность позволили использовать эти частицы в качестве наполнителей для плёнок различных полимеров. Однако поведение подобных структур, например, на основе бутадиен-стирольного латекса оставалось невыяснено. В данной работе исследовались механические свойства композиции латекс-графены.Использовался латекс марки СКС - 65ГП, с долей сухого остатка примерно 48 %. Образцы композитов получали следующим образом: к необходимому количеству графеновых частиц, добавляли латекс СКС - 65ГП, перемешивали смесь, и потом подвергали ультразвуковой обработке в диспергаторе ИЛ10-063 в течение 60 секунд, после чего раствор наносили на полированное стекло. Мощность диспергатора составляла 700 Вт, частота колебаний – 22 кГц. После высыхания воды, содержащейся в латексе, формировались плёнки толщиной 101 – 132 мкм, из которых вырезались образцы для исследования. Испытания механических свойств проводились на установке, обеспечивающей измерение силы при растяжении образца в диапазоне от 40 до 5 · 103 Н. Скорость движения активного захвата составляла 5 мм/с. На рис.1 представлены результаты испытаний зависимостей напряжения σ от относительного удлинения ε для образцов латекса с нулевым содержанием графенов, 0,1 вес.% графенов и 5 вес.%. Из кривых зависимостей σ(ε) на участках, где выполняется закон Гука следует, что модуль упругости для чистого латекса E= $2\cdot10^6$ Н/м^2 в два раза выше E= $1\cdot10^6$ Н/м^2 модуля упругости латекса, наполненного графеновыми наноструктурами углерода в количестве 0,1 вес.%. Электронно- микроскопические исследования показали, что поверхность графеновых частиц представлена в виде атомно-гладкой гексагональной сетки графита, с обеих сторон на поверхности отсутствуют активированные центры для взаимодействия с молекулами латекса, поэтому графеновые наночастицы как бы «плавают» в массе молекул латекса. В этом случае модуль упругости латекса уменьшается вдвое при содержании 5 вес.% наночастиц графенов. Такая смесь может служить композиционной смазкой в элементах и узлах трения.

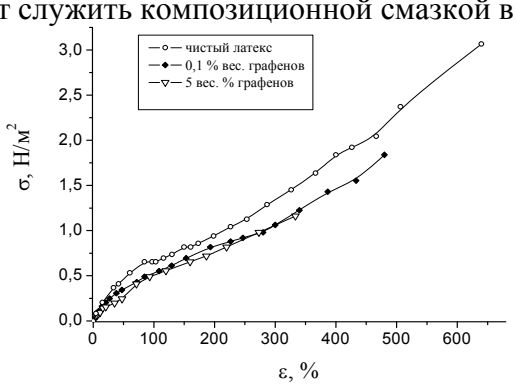


Рис. 1 Зависимости σ(ε) для пленок с различным содержанием графенов.

СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

И.М. Фадин, В.П. Смагин

Алтайский государственный университет, г.Барнаул
smaginV@yandex.ru

Светопреобразующие материалы на основе оптических полимеров характеризуются рядом очевидных достоинств. При соблюдении определенных условий в процессе синтеза, они сохраняют присущие полимерам прозрачность, технологичность и т.д. Учитывая их низкую стоимость, можно с уверенностью прогнозировать применение этих материалов не только при изготовлении продукции специального назначения, но и широкое их применение при разработке экономически доступной светотехнической продукции общего назначения. Кроме прочего, эти материалы характеризуются необычной функциональностью. Она возникает в результате взаимодействия исходных веществ непосредственно в жидком растворе и сохраняется в процессе всех последующих стадий синтеза, а также при взаимодействии веществ в объеме полимерной среды в процессе отверждения составов (полимеризации мономера). Наиболее полное проявление материалами своей функциональности происходит только после преодоления ряда проблем. К наиболее важным из них мы относим проблему гомогенной совместимости компонентов и организации их прогнозируемого взаимодействия, управлять которым можно посредством создания соответствующей реакционной среды за счет введения в составы различных сомодификаторов. Преодоление этих проблем оказывается возможным только при условии тщательного выбора исходных веществ и всестороннего изучения физико-химических равновесий с участием компонентов, определяющих состав, структуру и свойства активаторных центров, которые и являются носителями необычной функциональности. При этом важная роль отводится среде, в которой эти центры формируются и проявляют себя, в конечном итоге, определяя функциональность материалов в целом.

В данном исследовании приведенные выше возможности рассматриваются на примере систем, синтезированных на основе метилметакрилата и стирола [1]. В оптической области спектра эти системы характеризуются базовой прозрачностью не менее 90 % при толщине образца до 5 мм. Носителями функциональности материалов являются активаторные центры, сформированные s-, p-, d- и f- элементами ПС Д.И. Менделеева. Их концентрация в полимерных матрицах, в зависимости от назначения материала, достигает ~ $1 \cdot 10^{21}$ и более частиц активатора/см^3. Для доставки активаторов в жидкий мономер использованы карбоксилаты металлов. В формировании активаторных центров наряду с анионами участвуют вводимые в системы сомодификаторы, а также продукты взаимодействия компонентов, образующиеся в процессе синтеза материалов. В конечном составе, активаторные центры представляют собой агрегированные или неагрегированные комплексные частицы или коллоидные частицы, образованные восстановленным металлом или его сульфидом. В итоге, такие материалы, сохраняя базовое свойство — высокую оптическую прозрачность, приобретают способность селективно поглощать или селективно пропускать оптическое излучение и потоки частиц, люминесцировать и т.д.

1. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов // Патент СССР №1806152 А3. 1993 г. Б.И. №12.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Я.Ю. Филиппов, Е.С. Климашина, В.И. Путляев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва

Классическим материалом, используемым в клинической практике, является гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП), который очень близок по химическому составу к неорганической составляющей костной ткани. Однако, в связи с появлением нового регенеративного подхода в медицине, использование чистого гидроксиапатита потеряло свою актуальность вследствие его низкой скорости биорезорбции и слабого стимулирующего воздействия на рост новой костной ткани. В настоящее время наиболее перспективными являются материалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$ (КГАП), который более точно воспроизводит состав костной ткани и обладает повышенной биорезорбцией вследствие микроискажений, возникающих при вхождении карбонат-иона в структуру апатита.

Метод обычного твердофазного спекания не применим по отношению к карбонатгидроксиапатиту, так как КГАП разлагается с выделением CO_2 при высокой температуре. Решением проблемы создания материала на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита является введение в КГАП легкоплавкой биорезорбируемой добавки, которая будет выступать в качестве связующего агента. То есть возникает необходимость создания композиционного материала на основе КГАП. В качестве легкоплавкой матрицы может быть использовано фосфатное стекло, состоящее из 54% масс. $Na_4CaP_6O_{18}$ и 46% масс. $Na_2CaP_2O_7$.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился по стандартной жидкофазной методике при различных температурах (T = 20, 40, 60 ^oC) согласно уравнению (1).

$$(10-x)\ Ca(NO_3)_2 + (6-x)\ (NH_4)_2HPO_4 + x\ Na_2CO_3 + (8-x)\ NH_4OH \rightarrow$$
$$Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}\ (CO_3)_x(OH)_2 + (20-3x)\ NH_4NO_3 + x\ NaNO_3 + (6-x)\ H_2O \qquad (1)$$

Синтез фосфатного стекла, используемого в качестве матрицы композиционного материала, осуществляли посредством сплавления рассчитанного количества гидрофосфата кальция $CaHPO_4$, дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4, гидрофосфата натрия $Na_2HPO_4*12H_2O$ и дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ с последующей закалкой.

Консолидацию предварительно перемолотой смеси КГАП/стекло (в соотношении 3:2 по массе) осуществляли посредством спекания при T = 450, 500, 600 и 700 ^oC в течение 24 часов и в режиме горячего прессования при T = 250 ^oC и P = 450 МПа в течение 6 ч., а также при T = 450 ^oC и P = 200 МПа в течение 1 ч.

В ходе работы была установлена начальная температура (475±25 ^oC) взаимодействия между КГАП и фосфатным стеклом, используемым в качестве термопластичной матрицы в композите КГАП/стекло. Показана практическая возможность получения композита КГАП/стекло с прочностью на сжатие до 25 МПа, в котором сохраняется уровень содержания карбонат-ионов, соответствующий исходному порошку КГАП.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

А.С. Фионов[1,2], В.В. Колесов[2], Г.Ю. Юрков[1], Е.А. Овченков [3]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
[2]ИРЭ им.В.А.Котельникова РАН,
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г.Москва
fionov@cplire.ru

Композиционные наноматериалы на основе полимерных матриц являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их использования в различных областях техники и технологии. Такие наносистемы обладают уникальным набором химических, физических, физико-механических и эксплутационных свойств: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью и экранирующей способностью и другими.

Композиционные наноматериалы на основе железосодержащих наночастиц, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления, были синтезированы методом термического разложения металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полиэтилен-масло. В качестве исходных металлсодержащих соединений были использованы: пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$, формиат железа (III) $Fe(HCOO)_3{\cdot}2H_2O$, оксалат железа (II) $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$. В результате синтеза получены нанокомпозиты в виде порошков с массовым содержанием железа до 30 %. С использованием комплекса физических методов (EXAFS, РФА, ПЭМ, мессбауэровской спектроскопии) исследованы размеры, состав и строение наночастиц. Установлено, что наночастицы могут состоять из оксидов (γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4), а также могут иметь более сложный состав (например, одновременно α-Fe, Fe_2O_3 и Fe_3C).

Были определены условия, позволяющие изготавливать из порошкообразных наноматериалов изделия в виде толстых и тонких плёнок и объемных изделий. Были исследованы электрофизические характеристики плотных образцов: электрической проводимости на постоянном токе, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь на низких частотах и в СВЧ диапазоне. Продемонстрировано, что варьирование размера и концентрации синтезированных наночастиц приводит к изменению электрофизических характеристик композиционных материалов, таких как диэлектрическая проницаемость и удельное объемное сопротивление.

Проведено сравнительное исследование характеристик ослабления и отражения СВЧ мощности для композитов с оксидными железосодержащими наночастицами и композитов, в которых железосодержащие наночастицы имеют выраженное ядро α-Fe. Установлено, что композиты с металлоядерными наночастицами обладают более высокой экранирующей способностью.

Исследованы магнитные характеристики полученных композиций, а также изучено влияние температурного фактора на их магнитные свойства.

Таким образом, композиционные материалы с железосодержащими наночастицами могут стать основой нового поколения материалов для модернизации широкого круга радиоэлектронных устройств: аттенюаторов, эквивалентных нагрузок, фильтров мод и гармоник радиосигнала, а также обеспечения экологической защиты биообъектов и решения задач помехозащищенности и электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ

Г.А.Фролов, А. А.Климонт

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Получены радиопоглощающие тонкоплёночные покрытия на основе специальных добавок, которые, находясь в объёме фазы плёночного покрытия, проявляют радиопоглощающие и радиоотражающие свойства по отношению к СВЧ излучению.

В качестве таких добавок были использованы простые и сложные ферриты кобальта, никеля, алюминия, бария, меди и цинка.

Разработана методика гидротермального щелочного синтеза нанодисперсных ферритов металлов в пористой структуре активных углей.

С помощью просвечивающей микроскопии показано, что в основном объёме мезапор (1,8 до 200нм) носителя химически образуются нанодисперсные частицы ферритов металлов, их рост стабилизируется стерическими ограничениями пористой структуры, т. е. коагуляция, агрегация и рост частиц происходит по одному направлению.

С учётом того, что размер пор носит полидисперсный характер, то можно предположить, что и размеры частиц ферритов будут приближаться к той же самой дисперсии.

Ранее было показано, что частицы адсорбтива (феррита металла) удерживаются в порах за счёт физической сорбции в редком случае за счет хемосорбции. При воздействии СВЧ излучения в результате взаимодействия будут происходить резонансные колебания частиц ферритов различной массы. Система «сорбент - частицы ферритов в порах» будет напоминать гармонический диссипативный осциллятор. В результате собственного резонанса частиц часть электромагнитной энергии будет поглощаться, в том числе и по механизму превращения энергии ЭМИ в тепловую энергию.

С использованием синтезированных специальных добавок (ферриты в порах активного угля) были разработаны пробные варианты водных красок на основе полистирол - акриловой дисперсии. Были исследованы радиофизические свойства тонких пленок (200-300 мкм) этих красок на целлюлозной подложке.

Полимерные пленки на основе феррита кобальта показали достаточно высокие радиопоглощающие свойства, как на частотах 8,6…9,6 Ггц - ~40%, так и на частотах 12,3…13,1 Ггц - ~ 60%, их отражающие свойства соответственно составляли ~20 % и ~5 %.

Результаты показали, что легирующие добавки увеличивают отражение излучения ЭМП на обоих диапазонах частот для Al^{3+} - до 30% (8,6…9,6 Ггц) и до 10 % (12,3…13,1 Ггц). Для феррита кобальта с добавлением Cu^{2+} и Zn^{2+} соответственно – до 30 % (8,6…9,6 Ггц) и до 10% (12,3…13,1 Ггц).

Причем уровень коэффициента поглощения изменился не очень существенно и остался на уровне 55 %-60 %.

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КОНСОЛИДАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ С АЛЮМООКСИДНОЙ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКОЙ

А.А. Гайдаш, О.В. Медведко, А.М. Аронов, В.В. Мухин, В.Ф. Пичугин, М.В. Чайкина, И.В. Шемякина, А.Н. Пель, Э.С. Двилис, Р.С. Баширов, М.Н. Кирьякова, В.А. Батаев

ХК ОАО «НЭВЗ-Союз», Томский военно-медицинский институт-филиал Военно-медицинской академии им. С.М.Кирова, Национальный исследовательский институт Томский политехнический университет, г.Томск
Jack200@ngs.ru, shemyakina@nevz.ru

Введение. Холдинговая компания «Новосибирский электровакуумный завод» совместно с СО РАН разработали химический состав, структуру и физические характеристики пористой AL_2O_3-ZrO_2 керамики, предназначенной для имплантации в составе искусственных тазобедренных суставов и позвоночных эндофиксаторов. В имплантатах используется биоактивное покрытие из наноструктурированного гидроксиапатита (ГАП).

Материал и методы. Эксперименты выполнены на крысах Вистар, в диафизы бедренных костей которым ведены пористые AL_2O_3-ZrO_2 имплантаты с ГАП-покрытием. Продолжительность эксперимента 12 недель. ГАП получен путем механосинтеза и нанесен методом магнетронного распыления по технологиям Института химии твердого тела СО РАН и Томского политехнического университета. Морфологические исследования выполнены методом сканирующей электронной микроскопии.

Результаты. Через 3 недели в контактной зоне формируется связующий костный цемент, в котором выявляются матриксные пузырьки, типичные для регенерирующей костной ткани. Основным механизмом консолидации на ранних сроках является структурирование матрикса контактной зоны в виде нитчатых сростков, а также коммуникаций в форме «песочных часов» и плотных пластинчатых контактов. Согласно принципу морфологического подобия указанные формы структурирования матрикса соответствуют нуклеации, сближению и слиянию центров кристаллизации гидроксиапатита с последующим эпитаксиальным ростом ГАП-кристаллов экзо-и эндогенного происхождения. На интрамедуллярной поверхности адгезированы отростчатые клетки, которые проявляют способность к митозу и дифференцировке в остеогенном направлении. К 12 неделям поверхность керамических сферолитов покрывается минерально-органической пленкой, к которой адгезируют коллагеновые волокна. Прорастая вглубь имплантата и обволакивая керамические сферолиты, коллагеновые фибриллы формируют «якорные структуры», посредством которых осуществляется фиброинтеграция имплантата с костным ложе. Основным структурным механизмом остеоинтеграции является врастание костных пластинок в просвет микропор имплантата. При этом врастание костных пластинок в краевые поры имплантата поддерживается гаверсификацией кости с образованием зрелых кровеносных сосудов в контактной зоне, заполненных эритроцитами. Таким образом, пористая Al_2O_3-ZrO_2 керамика с нанесенным методом магнетронного распыления гидроксиапатитом и полученного путем механосинтеза проявляет адекватную биологическую совместимость.

БЕТОН, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ФУЛЛЕРЕНОЛАМИ

А.А. Золотарев, С. В. Скачков, А.И. Лушин, В.И. Намазбаев, О.В. Рахимова, К.Н.Семенов, Н.А.Чарыков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г.Санкт-Петербург
physchem@technolog.edu.ru

Авторами проведены синтез и идентификации следующих наномодифицирующих добавок к бетонам: а) *фуллереновой сажи* с суммарным содержанием фуллеренов 12 ± 2 % мас. и фракционным составом – C_{60} - 72 ± 5 % мас., C_{70} - 26 ± 2 % мас., $C_{76} + C_{78} + C_{84} + \ldots$ 2 ± 0.5 % мас. (полученной методом плазменно-дуговой эрозии графита в атмосфере *He*); б) *фуллеренола-d* – окси-гидроксипроизводного C_{60} усредненного состава - $C_{60}(OH)_{20\div23}O_{0\div3}$ (полученного методом прямого гомогенно-каталитического щелочного окисления фуллерена); в) смешанного фуллероидного материала *фуллеренола-ss*, состоящего из 82 ± 2 % мас. фуллереновой черни – *"fullerene black"* и 18 ± 2 % смешанных фуллеренолов C_{60} и C_{70} усредненного состав - $C_{60}(OH)_{20\div23}O_{0\div3}$ + $C_{70}(OH)_{16\div19}O_{0\div1}$ (полученного методом гетерогенно-каталитического щелочного окисления непосредственно фуллереновой сажи). Идентификация описанных выше нанопродуктов проведена методами: электронной и инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии.

Для приготовления бетона нами использовалась стандартная цементно-песочная смесь на основе цемента марки "400" и кварцевого песка фракции "$0.63 \rightarrow$ *дно*" - *ЦБС*. В результате нами были приготовлены следующие серии образцов бетонов: а) 1000 г *ЦБС* + 200 см^3 H_2O (дист.) – контрольные образцы; б) 1000 г *ЦБС* + 200 см^3 взвеси *фуллереновой сажи* в H_2O с содержанием фуллереновой сажи во взвеси $1 \div 10$ % мас.; в) 1000 г *ЦБС* + 200 см^3 раствора *фуллеренола-d* в H_2O с содержанием *фуллеренола-d* в растворе $0.1 \div 1.0$ % мас.; г) 1000 г *ЦБС* + 200 см^3 взвеси *фуллеренола-ss* в H_2O с содержанием *фуллеренола-ss* во взвеси $1 \div 10$ % мас. Далее образцы всех серии тщательно перемешивались и выдерживались для созревания в сушильном шкафу при температуре $70 \pm 2^o C$ в течение 7 сут.

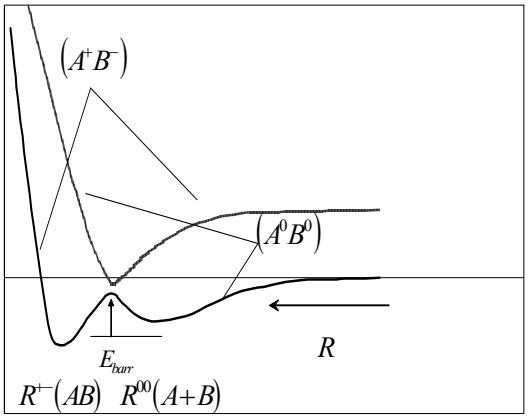
Полученные образцы бетонов испытывались соответствовали *ГОСТ 310.4-81* и испытывались на следующие свойства: а) предел прочности при сжатии – кубы; б) предел прочности при изгибе – параллелепипеды – балки; в) влагопоглощение. В результате испытаний авторами показано, что введение даже сравнительно небольших добавок наномодифицирующих добавок резко (до нескольких раз) усиливает прочностные характеристики бетонов и одновременно кардинально уменьшает влагопоглощение, причем эффект модифицирования возрастает с ростом вводимых концентраций нанодобавок. Активность нанодобавок (при расчете на одинаковую объемную концентрацию нанокластеров – фуллеренов или окси-гидроксифуллеренов - без учета черни, в молях/л) монотонно возрастает в ряду: без добавок < *фуллереновая сажа* < *фуллеренол-d* ≤ *фуллеренол-ss.*

КОМПОЗИТЫ ФУЛЛЕРЕН-ФУЛЛЕРЕН, ФУЛЛЕРЕН-УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА, ФУЛЛЕРЕН-ГРАФЕН. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРЬЕРОВ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Л.Х.Шаймарданова, Е.Ф.Шека

Российский университет дружбы народов, г. Москва
landy.nur@gmail.com

Успехи, достигнутые в определении оптимальных условий для выявления и практического использования исключительных тепловых, механических, электрических и химических свойств sp2 наноуглеродов при их растворении в различных полимерах (см. [1] и ссылки в ней), указывают на хорошие перспективы использования этого нового класса композиционных материалов в большом числе применений. Естественным оказывается и следующий вопрос: Что можно ожидать в случае смеси растворов различных наноуглеродов? Ответ на этот вопрос следует искать в рассмотрении межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между растворенными веществами как тождественными, так и относящимися к смеси веществ, и между растворенными веществами и полимерной матрицей. Особенностью ММВ в случае sp2 наноуглеродов является большой вклад донорно-акцепторного взаимодействия, которое приводит к характерному двуямному строению ММВ терма в основном состоянии (рис.1). Наличие двух минимумов отвечает существованию двух типов композитов, первые из которых образуются при сравнительно больших расстояниях в области минимума R00 и представляют собой слабо связанные комплексы партнеров A+B, зачастую являющиеся комплексами с переносом заряда. Композиты второго рода AB образуются из партнеров, связанных одной или несколькими химическими связями, в области R^{+-} минимума. Возможность образования AB композита среди прочих причин определяется высотой барьера, разделяющего A+B и AB продукты [2]. В настоящем докладе приводятся результаты определения профиля энергии барьера Ebarr и выяснения влияния на него деформации компонент композита. Вычисления проведены при использовании полуэмпирической версии AM1 расширенного приближения Хартри-Фока нарушенной симметрии.



1. Sheka, E. F., and Chernozatonskii, L. A., *J. Compt. Theor. Nanosci.,* 7, 1814-24, 2010.

2. Sheka, E.F. *Chem. Phys. Lett.* 438: 119-26, 2007

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЙ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Fe-Co-Cu-WC

Л.В. Токова, В.В.Курбаткина, А.А.Зайцев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Tokova.lola@mail.ru

В связи с развитием строительной индустрии в настоящее время возрастает потребность в качественном алмазном режущем инструменте, применяемом для различных операций при камнеобработке и шлифовании. Эффективность алмазного инструмента зависит от многих факторов. В том числе от способности связки прочно удерживать алмазные зерна, от качества, концентрации и зернистости алмазов. Свойства связки являются одной из основных характеристик, определяющих ресурсы работы алмазного инструмента. В настоящее время для производства сверл широко используется связка МХ 1660 на основе Fe-Co-Cu-WC. Известным способом улучшения механических и трибологических свойств сплавов является упрочнение дисперсными частицами нанопорошков. Свойства дисперсно-упрочненных материалов зависят от природы и размеров упрочняющих частиц, их содержания и распределения по объему образца.

Целью данной работы является определение оптимального содержания наночастиц WC и ZrO_2, а также исследование влияния наночастиц на прессуемость и спекаемость композиционного материала на основе Fe-Co-Cu-WC.

Смешивание исходных порошков связок и наночастиц порошков проводили в планетарной шаровой мельнице МПП-1 при заданном соотношении шаров к материалу. Приготовленные смеси связок с различным содержанием нанодобавок WC либо ZrO_2 после прессования спекали при температурах Тс = 750 – 900 ^{0}С в восстановительной атмосфере.

Исследование структуры и свойств исходных связок до и после технологических операций позволило оценить влияние введения ультрадисперсных добавок WC, ZrO_2 на процессы уплотнения, проходящие при холодном прессовании и спекании смесей связки с наночастицами. Полученные результаты позволяют оптимизировать содержание наночастиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИЛАПАТИТ/ЖЕЛАТИН

Н.Н. Волковняк, М.Б. Иванов, Е.А. Гребцова

Научно-образовательный и инновационный Центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, г. Белгород

Volkovnyak@bsu.edu.ru

Благодаря таким свойствам гидроксилапатита (ГАП), как биосовместимость, резорбируемость (растворимость) и остеокондуктивность, медицинские материалы для остеосинтеза на его основе все шире применяются в виде порошков, керамики и композиционных материалов [1]. Известно, что нативная кость представляет собой сложный композиционный материал на основе наноразмерных кристаллов, по составу близких к гидроксилапатиту, и коллагена. Тем самым все больше исследований посвящено композиционным системам ГАП-полимер: природным [2] или синтетическим [3]. По аминокислотному и элементному составу наиболее близким к коллагену является желатин. Данная работа нацелена на изучение влияния желатина на образование ГАП в ходе его осаждения из реакционного раствора.

Основу технологии получения синтетического нанокристаллического гидроксилапатита составляет «мокрый способ», предложенный авторами ранее [4]. Нано-ГАП синтезирован в насыщенном растворе гидроксида кальция с различным содержанием растворенного желатина путем приливания раствора ортофосфорной кислоты до достижения значения pH реакционной смеси не ниже 10,5±0,5. Материалы были получены в виде устойчивых водных коллоидов, паст различной концентрации, порошка и гранул (размером от 0,5 до 2 мм).

Исследования фазового и элементного состава, вида химических связей, дисперсности продукта и его химических свойств проведены с применением рентгенофазового, термогравиметрического, рентгенофлюоресцентного анализов и ИК-спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что желатин не вступает в химическое взаимодействие с исходными компонентами и продуктом синтеза, однако влияет на дисперсность ГАП и морфологию отдельных частиц последнего. Добавление желатина способствует формированию частиц ГАП игольчатой формы (нановолокон). Толщина волокон может составлять не более нескольких десятков нанометров, в то время как длина достигать микрона и более. Кроме того, обработка ИК-спектров путем вычисления по спектральному подобию косвенно подтвердила предположение о так называемом инкапсулировании кристаллов ГАП желатином.

Добавление желатина способствует значительному повышению механических свойств гранулированного материала на основе нано-ГАП, что обусловлено функцией желатина, как полимерного связующего, а также за счет увеличения дисперсности ГАП при синтезе и получения его в форме нановолокон.

Литература

1. Касавина Б.С., Торбенко В.П. Жизнь костной ткани. М.: Наука, 1979.175 с.
2. Murugan R., Panduranga Rao K. Biodegradable coralline hydroxyapatite composite gel using natural alginate//Biomaterials. 2002. V. 15. P. 407-410.
3. Ishihara M., Nakanichi K. Photocross-linkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process// Biomaterials.2002. V.23. P. 833-840.
4. Патент 2342319 RU. Способ формирования наноразмерного гидроксилапатита / Волковняк Н.Н., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р. – дата приоритета 06.07.07; опубл. 27.06.08.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnO_2 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Р.Г. Павелко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г.Москва

По мнению многих специалистов, проблема, препятствующая широкому внедрению полупроводниковых газовых сенсоров, прежде всего, заключается в низкой селективности детекторов (особенно на открытом влажном воздухе). В данной работе на примере высокодисперсных оксидных систем SnO_2-$MetO_x$ (где Met – элементы IIIB, IVB групп) и SnO_2-Met/Met (где Met – Pd, Pt, Rh) исследовано селективное и неселективное взаимодействие газочувствительных материалов с водородом в присутствии паров воды.

Сенсорные материалы синтезированы с использованием координационных соединений в качестве прекурсоров соответствующих оксидов для гидролитического соосаждения SnO_2 и оксидов элементов IIIB и IVB групп. Полученные материалы обладают кристаллической структурой рутила (cassiterite) и отличаются низким значением среднего размера кристаллитов (от 1.7 до 2 нм), узким диапазоном распределения частиц по размеру с максимумом распределения 5 нм (Рис. 1а) и содержанием основных примесей Na и Cl менее 0.01 масс.%.

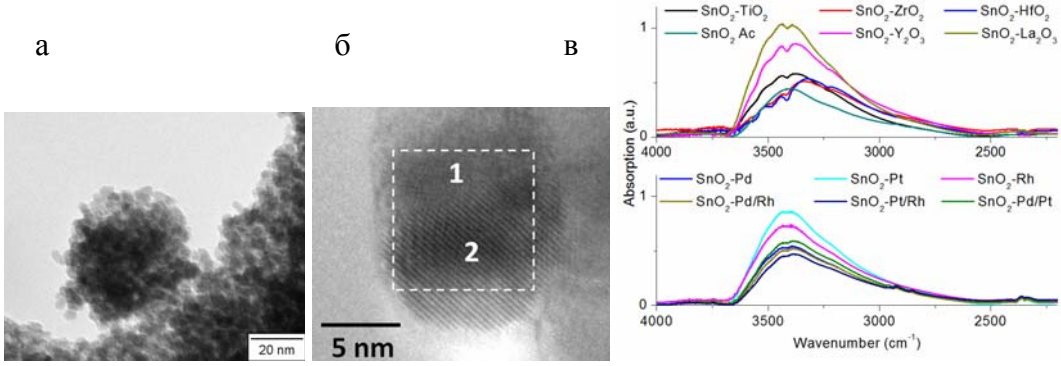


Рисунок 2. а – ПЭМ фотография SnO_2; б – ПЭМ фотография высокого разрешения SnO_2 с нанесенными кластерами палладия (1 и 2 – области соответствующие кристаллическим решеткам SnO_2 и PdO, соотв.); в – ИК спектры материалов в области νOH.

Методом регистрации диффузного отражения ИК излучения, в режиме нагрева образцов в воздушной атмосфере, содержащей 100 ppm H_2 и/или 2.1% H_2O (*in situ* DRIFTS) показано, что нанесение Pd, Pt, Rh на поверхность оксидов приводит к неселективному взаимодействию материалов, как с водородом, так и с парами воды. Кроме того, примеси благородных металлов, равно как и примеси Na и Cl негативно влияют на термическую стабильность газочувствительных материалов.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРОМАГНЕТИКОВ

А.А.Паньков

Пермский государственный технический университет, г.Пермь
mkmk@pstu.ac.ru

Представлены постановки и методы решения нелинейных стохастических связанных краевых задач электромагнитотермоупругости для композитов с пьезоактивными элементами структуры с учетом связности двух типов: связанности физико-механических свойств и деформационных полей, обусловленных процессом накопления повреждений, и связанности деформационных полей с электрическими и магнитными полями в элементах структуры. Даны приложения этих методов к расчету эффективных пьезомеханических свойств и к анализу неоднородных стохастических полей деформирования и напряженностей электрического и магнитного полей внутри и на границах элементов структуры с учетом их степени разупорядоченности, вариации формы, размеров, физико-механических свойств, связности полей деформирования с электрическими и магнитными полями [1]. Выявлены новые эффекты влияния структурных параметров на эффективные электроупругие свойства пьезокомпозитов с взаимообратной поляризацией фаз [2]. Исследован магнитоэлектрический эффект возникновения электродвижущей силы в материале под действием постоянного магнитного поля для композита, содержащего пьезоэлектрические и пьезомагнитные компоненты. Если такой пьезокомпозит поместить в магнитное поле, то будет деформироваться пьезомагнитный компонент, а вместе с ним и пьезоэлектрический компонент, и весь композит в целом. В силу деформации пьезоэлектрического компонента в композите возникнет электрическое поле, на макроуровне вектор индукции электрического поля будет связан с вектором напряжённости магнитного поля тензором эффективных магнитоэлектрических констант. Представлены результаты расчета эффективных магнитоэлектрических свойств трансверсально-изотропного композита с пьезоэлектрической матрицей и ориентированными пьезомагнитными эллипсоидальными включениями, в частности, определены магнитоэлектрические свойства слоистого пьезокомпозита с чередующимися пьезоэлектрическими и пьезомагнитными слоями. Решения этих задач необходимы для оптимального решения задачи создания новых материалов с заданными эффективными термопьезоупругими свойствами, для разработки вероятностных критериев оценки надежности, прогнозирования и теоретического анализа новых физико-механических эффектов у пьезоактивных элементов конструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-Урал №10-01-96047-р_урал_а.

Библиографический список

1.Паньков А.А. Статистическая механика пьезокомпозитов. Пермь: Изд-во ПГТУ, 2009. 480 с.

2.Паньков А.А. Пьезокомпозит с взаимообратной поляризацией ориентированных эллипсоидальных включений и матрицы // Изв. РАН. МТТ, 2010, №2. - С.114-125

НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $NaNO_2$ В СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ MCM-41

Е.В. Стукова[1], С.В. Барышников[2], Е.В.Чарная[3], D. Michel[4] C. Tien[5]

[1]*Амурский государственный университет, г.Благовещенск, lenast@bk.ru*
[2]*Благовещенский государственный педуниверситет, svbar2003@list.ru*
[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, г.Санкт-Петербург charnaya@mail.ru*
[4]*Leipzig University, Germany, michel@physik.uni-leipzig.de*
[5]*National Cheng Kung University, Taiwan, chentien@mail.ncku.edu.tw*

В настоящее время большой интерес вызывают исследования наноструктурированных композиционных материалов, к которым, в частности, относятся нанопористые матрицы с введенными в поры сегнетоэлектрическими частицами. Свойства таких композитов изучены сравнительно мало. При этом до последнего времени диэлектрические свойства сегнетоэлектрических нанокомпозитов исследовались только методами линейной спектроскопии.

В настоящей работе показана перспективность применения методов нелинейной диэлектрической спектроскопии на примере композита, представляющего собой молекулярное сито MCM-41 с введенными в поры наночастицами $NaNO_2$. Используемая методика заключается в регистрации второй и третьей гармоники в отклике образца на прикладываемое переменное электрическое поле.

Мезопористые силикатные сита MCM-41 имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот и калиброванный размер каналов-пор (в настоящей работе размер пор состявлял 37, 26 и 23 Å). Внедрение $NaNO_2$ в поры силикатных матриц проводилось из водного раствора. Из заполненного порошка при давлении до 7000 кг/см^2 прессовались образцы в виде таблеток. Исследования проводились в температурном интервале от 20 до 190 ºC, перекрывающем температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. В качестве эталонных образцов использовались монокристаллы и поликристаллические образцы $NaNO_2$.

Как показали исследования, для силикатных матриц MCM-41, заполненных $NaNO_2$, уменьшение размера пор приводит к возрастанию нелинейности и изменению формы кривых температурной зависимости амплитуды третьей гармоники. Амплитуда третьей гармоники для нанокомпозитного образца с размером каналов-пор 37 Å превышала соответствующую амплитуду для объемного образца. Кроме того, для нанокомпозитных образцов наблюдалось два минимума генерации третьей гармоники: один – при температуре, соответствующей сегнетоэлектрическому фазовому переходу, второй – в сегнетоэлектрической фазе. Выше перехода заметен рост амплитуды гармоники, который, возможно, обусловлен появлением слабосвязанных ионов. Уширение пиков амплитуды генерации третьей гармоники указывает на расширение температурной области структурных фазовых переходов в нанокомпозитах, что может быть связано с уширением диапазона существования несоразмерной фазы. Тогда как возрастание нелинейности глубже в сегнетоэлектрической фазе, как и для поликристаллического нитрита натрия, по-видимому, обусловлено влиянием границ. При этом, однако, доминирующую роль в генерации третьей гармоники играет нелинейность, индуцируемая структурными фазовыми переходами в сегнетоэлектрических наночастицах. Это делает нелинейную диэлектрическую спектроскопию полезным методом исследования нанокомпозитов.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПРОВОДОВ И ОБМОТОК С ДОБАВКАМИ ВЫСОКОТЕПЛОЕМКИХ ПОРОШКОВ

Д.И. Шутова, В.Е. Кейлин, И.А. Ковалев, С.Л. Круглов, А.К. Шиков, А.Е., Воробьева, Л.В. Потанина, Н.И. Салунин

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
ОАО «ВНИИНМ» им ак. А.А. Бочвара
shut@isssph.kiae.ru

Развитие отечественной индустрии сверхпроводящих устройств позволит создавать новое оборудование с характеристиками, недоступными традиционным технологиям. Одним из факторов, препятствующих расширению применения сверхпроводящих магнитов (СМ) на основе низкотемпературных сверхпроводников (NbTi, Nb_3Sn) в коммерческих (МРТ, ЯМР) и наукоемких областях (индуктивные накопители энергии, поворотные магниты для ускорителей заряженных частиц) является их недостаточно высокая надежность. Ввиду чрезвычайно низкой теплоемкости большинства материалов при температуре жидкого гелия даже незначительные тепловые возмущения электромагнитного или механического происхождения могут приводить к преждевременному переходу СМ в нормальное состояние. Решением проблемы может стать повышение теплоемкости обмотки СМ за счет введения в ее состав веществ ($HoCu_2$, PrB_6, Gd_2O_2S, Gd_2O_3 и др.) с аномально высокой теплоемкостью (на 2-3 порядка выше, чем у обычных конструкционных материалов). Такие высокотеплоемкие добавки (ВД) могут вноситься в СМ несколькими способами:

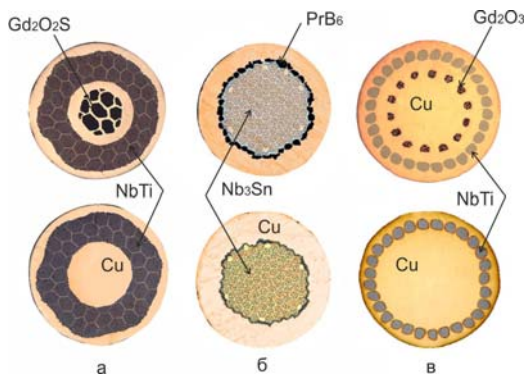


Рис.1. NbTi и Nb_3Sn провода с добавками высокотеплоемких нанопорошков

1. Внешнее легирование – мелкодисперсные порошки вносятся в межвитковое пространство СМ в смеси с эпоксидной смолой. Введение нескольких объемных % добавки позволяет поднять теплоемкость обмотки до 10 раз, что приводит к увеличению стабильности легированного СМ в 1,5 – 2 раза.

2. Внутренне легирование – непосредственное введение 2-7 об.% порошков ВД в состав обычных композитных NbTi и Nb_3Sn сверхпроводников в виде отдельных жил толщиной 10-70 мкм (Рис.1). Разработанная технология позволяет увеличить устойчивость сверхпроводящего состояния до 6 раз.

Т.о. использование ВД способствует повышению надежности работы СМ, что может расширить сферу их применения, а также повысить конкурентоспособность на мировом рынке, особенно учитывая, что традиционные возможности повышения устойчивости практически исчерпаны.

ТЕЗИСЫ ДЛЯ КРУГЛЫХ СТОЛОВ

НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е.А Левашов, М.И Петржик, М.Я.Тюрина, Н.С. Козлова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г.Москва, e-mail: levashov@shs.misis.ru

Наноструктурированные планарные (2D) материалы, включая пленки и покрытия находят широкое применение в различных областях промышленности, для защиты изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию повышенных температур, агрессивных сред и различным видам износа. Это, прежде всего, режущий, обрабатывающий и штамповый инструмент, прокатные валки, детали автомобильных и авиационных двигателей, газовых турбин и компрессоров, подшипники скольжения, сопла для экструзии стекла и минерального волокна и др. В стадии коммерциализации находятся многокомпонентные биоактивные наноструктурные покрытия, оптические, каталитические и другие функциональные покрытия. При этом служебные характеристики покрытий во многом определяются их механическими и трибологическими свойствами.

Ключевым вопросом коммерциализации изделий наноиндустрии является создание нормативно-методического обеспечения единства измерений твердости, модуля упругости, адгезионной прочности, коэффициента трения, величины приведенного износа и параметров топографии поверхности. Рассмотрены возможности и ограничения современных методов и средств измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных (нс) – поверхностей: измерительное наноиндентирование; измерительное царапание; измерения в условиях скольжения и изнашивания. Представлены экспериментальные результаты, полученные с использованием метрологического комплекса испытательной лаборатории функциональных поверхностей НИТУ «МИСиС», который включает в себя следующие средства измерений: нанотвердомер (наноиндентор); адгезиметр (скратч-тестер); машины трения (трибометры); импакт-тестер; сканирующий зондовый микроскоп; оптический и контактный (механический) профилометры. Приведены результаты исследований нескольких нс- объектов, находящихся на стадии коммерциализации:

- твердые износостойкие нс- покрытия Ti-Cr-B-N с твердостью 30 ГПа, скоростью сухого износа в паре трения с WC-Co $(1.8\text{-}4.1)\times10^{-7}$ мм^{3}Н$^{-1}$м$^{-1}$, термической стабильностью до 1000°С, жаростойкостью до 900°С и высокой коррозионной стойкостью в растворе 1N H_2SO_4;
- многокомпонентные биоактивные нс-покрытия (Ti,Ta)-(Ca,P,Si)-(C,O,N) для титановых имплантатов, работающих под нагрузкой;
- нанослойные тепловыделяющие биметаллические покрытия Ti/Al для защиты информации.

Измерения свойств проводили в соответствии с разработанными методиками. Изучена однородность, воспроизводимость и временная стабильность твердости, модуля упругости, упругого восстановления и коэффициента трения. Аттестованы и зарегистрированы государственные стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения.

ПРОБЛЕМЫ ИНФОРМАЦИИ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Р.А. Андриевский

Институт проблем химической физики РАН, e-mail: ara@icp.ac.ru

По данным аналитической фирмы “Lux Research” приводятся сведения о рейтинге ведущих стран в области нанотехнологии. На фоне значительного прогресса нанотехнологии отмечается драматический рост информации в этой сфере [1]. Количество статей, отражаемых в Science Citation Index, по сравнению с 2005 г., возросло в 2009 г. более чем в два раза. Анализируется эволюция публикаций и коммуникационных мероприятий. Обращено внимание на увеличение количества специализированных журналов, посвященных нанопроблематике, и большой объем этой информации в классических физических, химических и материаловедческих журналах. Обсуждаются общие проблемы цитирования.

Литература

1. Р.А. Андриевский. Информационные потоки в области нанотехнологии. Российские нанотехнологии **2**, №11-12, 6-10 (2007).

НАНОРИСКИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

А.В. Панфилова, И.Б. Кузьмин

Владимирский государственный университет им. А.Г и Н.Г.Столетовых
e-mail: avp_317@mail.ru, e-mail: Kuzmin-IB@yandex.ru

Нанотехнологии представляют сегодня широкий набор научных, технологических и производственных направлений, объединенных в единую технологическую культуру, основанную на проведении операций с материей на уровне отдельных молекул и атомов. Использование этих технологий охватывает практически все отрасли человеческой деятельности. Существующие заделы позволяют надеяться, что при эффективной организации работы нашей стране удастся занять лидирующие позиции в ряде ключевых сегментов мировой наноиндустрии, не упустив своего шанса на лидерство, как это было в сфере информатики и биотехнологий в прошлом веке.

Речь идет не просто о новых технологиях в том или ином сегменте промышленности, а о технологиях, которые изменят все сегменты промышленности. Именно нанотехнологии дадут технические решения, требующие для реализации минимальное количество вещества и минимальное количество энергии. По сути, мы получим не новую технологию, а новую культуру, новый промышленный экономический уклад.

Все вышеизложенное приводит к осознанию важнейшего положения. Наша страна в очередной раз получает шанс повышения качества жизни своего населения посредством разработки и применения наноматериалов и нанотехнологий. Говорить об улучшении качества жизни каждого человека возможно лишь при повышении уровня допустимого и приемлемого риска. И именно этот критерий является наиболее важным и определяющим. По принятой во всем мире концепции приемлемого риска вероятность смерти для населения от опасностей, связанных с техносферой, считается недопустимой, если составляет в год более 10^{-6}, и приемлемой, если эта величина меньше 10^{-8} 1/год.

С применением наноматериалов и нанотехнологий появляется реальная возможность достичь уровня техногенного риска в нашей стране меньше приемлемого в развитых странах, а именно - 10^{-9} 1/год. Нанориски использования наноматериалов и нанотехнологий, прежде всего, определяются минимальным количеством вещества и минимальным количеством энергии, заложенными в готовой продукции по сравнению с энергоемкими ныне существующими материалами и технологиями. И это объективный фактор.

Однако, появляется возможность реализовать еще одно неоспоримое преимущество нынешнего состояния. В предыдущие времена мы столкнулись с тем, что разрабатываемая разнообразная продукция, в том числе и высочайшего качества, часто внедрялась без наличия технологий утилизации этой продукции. И получалось так, что продукция находила широкое применение, но только после этого начинали заниматься технологиями утилизации, в которые зачастую вкладывались средства, значительно превышающие средства на разработку, и эти технологии разрабатывались на протяжении многих лет, а иногда и десятилетий.

Сегодня мы можем регламентировать выпуск новой нанопродукции только при наличии технологий утилизации этой продукции, т.е. в одном пакете. Таким образом, уже на этапе сертификации готовой нанопродукции будет заложен механизм повышения экологической безопасности жизнедеятельности человека.

МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ ПО МЕТРОЛОГИИ И ДИАГНОСТИКЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ (1D, 2D И 3D) МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГРАЖДАНСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Л.С. РАТКИН

ООО «АРГМ», г.Москва, Rathkeen@bk.ru

По данным открытых информационных источников исследованы различные классы информационных систем и сформулированы базовые методы их проектирования, предназначенных для использования в гражданском производстве. Обоснованы основные критерии разработки информационных систем по метрологии и диагностике наноструктурированных (1D, 2D и 3D) материалов.

Необходимость создания информационных систем по метрологии и диагностике наноструктурированных материалов, прежде всего, обусловлена развитием суперкомпьютерных технологий, ростом объемов обрабатываемых и сохраняемых данных, и алгоритмической оптимизацией. Для накопления данных расчетов и их сравнительного анализа необходима мобильная реконфигурируемая платформа информационной системы, эксплуатация которой в разных режимах предполагает доступ к части данных в глобальной сети. Но в разработанных и функционирующих в рабочем режиме информационных систем по метрологии и диагностике наноструктурированных (1D, 2D и 3D) материалов, применяемых в гражданской промышленности, уделяется недостаточно много внимания защите от несанкционированного доступа.

Как правило, в информационных системах данного класса применяют традиционную криптографическую защиту данных. Но принципиальным их отличием от систем других классов является непрерывное пополнение баз данных и баз знаний по метрологическим и диагностическим методам исследования наноструктурированных (1D, 2D и 3D) материалов и информационных хранилищ для графических данных различных форматов (например, tiff, jpg, jpeg и bmp). Ростом объемов баз данных и баз знаний, защищаемых традиционными криптографическими методами приводит к постоянным затратам на модернизацию оборудования для повышения производительности системы в целом или, при неизменной производительности системы, к непрерывному увеличению временных ресурсов на шифрование данных.

Для защиты данных в информационных системах по метрологии и диагностике наноструктурированных (1D, 2D и 3D) материалов может применяться разработанная автором инновационная методика защиты данных. На разработку получен патент на изобретение. Методика позволяет использовать для повышения степени защиты хранимых данных свойство непрерывного роста числа графических файлов и основана на технологии многократного вложения сохраняемого изображения в новые стеганографические контейнеры.

В докладе приведены разные примеры использования методики. Имеется документ ФГУ «Федеральный институт промышленной собственности», согласно которому аналогами разработки являются программные продукты фирм «Sun Microsystems» и «Microsoft Corporation» (уровень релевантности – «А»), что подчеркивает ее инновационный характер.

ИННОВАЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ: ФОРМИРОВАНИЕ РЕПОЗИТОРИЯ ПО МЕТОДАМ ИЗУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ОПЕРАТИВНЫМ ДОСТУПОМ В РАСПРЕДЕЛЕННОЙ СЕТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ И ОПТИМИЗАЦИЕЙ ОТВЕТА НА ЗАПРОС

Л.С. РАТКИН

ООО «АРГМ», г.Москва, Rathkeen@bk.ru

Инновационное качество российской образовательной системы обуславливает формирование непрерывного поточного воспроизводства новых знаний. Важной компонентой новой «электронной» экономики является единое информационное и образовательное пространство, реализуемое комплексами систем по хранению и обработки данных нового поколения с использованием инновационных технологий. В качестве примера реализации репозитория по методам изучения наноматериалов с оптимизацией времени ответа на запрос и оперативным доступом к информации в распределённой сети промышленных вычислительных кластеров можно рассмотреть Систему учёта и распределения поступающих в организацию документов по разным подразделениям на основании анализа ключевых слов.

Каждый поступающий документ, помимо регистрации и юридического сопровождения, обязательно оцифровывается для последующего использования в системе. Сканирование документа осуществляется с любого терминального пункта (ТП). Распознавание отсканированного файла (РОФ) с текстом (в силу длительности процедуры РОФ, предполагающей использование времени и ресурсов) может быть осуществлено не только на ТП приёма документа, но и на любых других пунктах (в т.ч. в распределённом режиме: часть информации обрабатывается на одном пункте, часть – на других). Эти пункты должны иметь свободные временные и физические ресурсы (дисковую и оперативную память, загрузку процессора и т.д.). После распознавания производится сохранение электронной копии документа на наиболее пригодных (доступных) элементах тех промышленных вычислительных кластеров (ПВК), к которым относится тематика отсканированного документа.

Принадлежность документа к ПВК определяется по следующей схеме. Каждому из подразделений, в соответствии с тематикой работы, соответствует определённый набор ключевых слов, характеризующих его деятельность. Встроенный текстологический анализ, основанный на применении современных высокоинтеллектуализированных механизмов обработки данных, позволяет достаточно точно определить тематику, предметную область, основные характеристики документа (например, количество встречающихся в тексте форм словосочетаний для каждого из терминов, степень сопряжения слов внутри словосочетаний) и его принадлежность к предметной области. Для минимизации временных затрат предлагается ее интегрирование в механизмы системы распознавания текста, чтобы не производить двукратное чтение текста (поочерёдно в процедурах распознавания и распределения), а за один раз сформировать файл, сохранив его на наиболее пригодных (доступных) элементах соответствующих ПВК.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ НА ПРИМЕРЕ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА НАНОИНДУСТРИАЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Л.С. РАТКИН

ООО «АРГМ», г.Москва, Rathkeen@bk.ru

В образовательной сфере рассматриваются и изучаются различные методики подготовки специалистов нанотехнологического профиля, при этом особое внимание уделяется преподаванию экономико-управленческого цикла дисциплин. В соответствии с ними применяются различные методы интеграции корпоративных информационных систем (КИС). В современных КИС информационные системы (ИС) по учёту основных этапов жизненного цикла нанопродукции, в частности, помимо НИОКР, опытного и серийного производства и маркетинга, включают ряд вспомогательных систем по учету командировок, переговоров, договоров и контрактов на поставку нанонoиндустриальной продукции с отчетностью по Международным стандартам финансовой отчётности (МСФО) и Российским стандартам бухгалтерского учёта (РСБУ). Данные подсистемы должны иметь нестандартные способы, обеспечивающие интегрированное взаимодействие ИС в рамках КИС и надлежащий уровень безопасности данных.

Например, ИС «Наноиндустриальная продукция» от других информационных систем отличает возможность непрерывного пополнения базы данных иллюстративных материалов. По каждой номенклатурной позиции, соответствующей конкретному виду наноиндустриальной продукции, в частности, представлена подробная характеристика с указанием нанометрового диапазона, условий получения, особенностей эксплуатации, головного исполнителя по проекту, системного интегратора и перечня соисполнителей. Каждую номенклатурную позицию сопровождает графический материал – рисунки, чертежи, схемы, фотографии, иллюстрации и т.д.

Естественным свойством системы является непрерывная обработка многомерных массивов данных, построения OLAP-кубов и их сечений и оптимизация транзакций с помощью OLTP-технологий. В результате формируется уникальная база знаний взаимосвязи различных участков предметных областей в сфере нанотехнологий.

Хранилище данных содержит в себе открытые сведения о различных ИС, инновационных программных технологиях и аппаратных разработках и другую информацию. Приведём некоторые его характеристики:

предлагаемые носители – DVD, flash-память и высокоскоростные HDD, обеспечивающие многократное высокоскоростное обновление данных;

используемые в хранилище файловые форматы – pdf, doc, xls, mdb, ppt, html, com, exe, gif, pcx, bmp, jpg, jpeg, mpeg, avi, lzh, rar, arj, zip и другие;

источники информации – открытые электронные и печатные публикации, интернет-аналитика по различным разделам наноиндустрии и индустрии высоких технологий (ИТ-индустрии).

Содержание

СЕКЦИЯ 1 - НАНОДИСПЕРСНЫЕ (0D) МАТЕРИАЛЫ 5

ФИЗИКОХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И КОНСТРУКТИВНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НАНОПОРОШКОВ
Ю.В.Цветков, А.В.Самохин 7

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В НАНОСТРУКТУРНЫХ СРЕДАХ ЖИВОЙ И НЕЖИВОЙ ПРИРОДЫ
В.Е.Панин, Л.Е.Панин 8

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАНОФОТОНИКИ
В.Ф. Разумов 9

НУЛЬМЕРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
А. А. Ремпель 10

"ГИГАНТСКИЕ ФУЛЛЕРЕНЫ" КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МУЛЬТИМОДАЛЬНЫХ НАНОСИСТЕМ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
А.Е. Ермаков, М.А.Уймин, А.А.Мысик, И.В. Бызов 11

ФАЗОВАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ
М.В. Астахов, А.О. Родин 12

ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ
А.Н. Жигач, И.О. Лейпунский, М.Л. Кусков, Е.С. Зотова, Н.Г. Березкина, Б.В. Кусков, П.А. Пшеченков, В.Б. Сторожев, Н. И. Стоенко 13

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ
П.А.Витязь, А.Ф.Ильющенко, Л.В.Судник, В.Е.Гайшун, А.Н.Семченко, В.С.Нисс, Ю.А.Мазалов 14

СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ
Ю.В. Благовещенский, Н.В. Исаева, Ю.И. Мельник, Н.В. Благовещенская 15

ТЕПЛО-МАССОПЕРНОС В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ
А.В. Самохин, А.Г. Асташов, С.Н. Поляков, Н.В. Алексеев 16

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ
Д.А. Пичугина, Е.В. Голубина, С.Н. Ланин, С.Н. Николаев, М.С. Аскерка, А.В. Белецкая, Д.Ф. Мухамедзянова, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко 17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА
К.В. Григорович, П.В. Красовский 18

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ
А.Л. Васильев, В.В. Роддатис. 19

НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ
М.В. Чайкина 20

НАНОДИСПЕРСНЫЙ СУЛЬФИД КАДМИЯ ДЛЯ БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ
С. В. Ремпель, Н.С. Кожевникова, А.А. Ремпель 21
ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОСТАВОВ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ Т–ZrO_2 ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ РЕСТАВРАЦИОННОЙ СТОМАТОЛОГИИ
Л.И. Подзорова, А.А. Ильичева, Н.А. Михайлина, С.В. Куцев, Л.И Шворнева 22
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ: СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
В.С.Кортов, В.А.Пустоваров, С.В.Звонарев, Ю.Г.Устьянцев 23
ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ
М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов 24
СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ
С.А. Кузнецов 25
КОМПЛЕКС ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ
А.Г. Ефимкин 26
ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ПОТЕРИ СУПЕРПАРАМАГНИТНОГО АНСАМБЛЯ ЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В ИНТЕРВАЛЕ ЧАСТОТ 10 – 150 КГЦ
С.А. Гудошников, С.А. Горбунов, Б.Я. Любимов, Н.А. Усов 27
КОЛЛОИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
С.Г.Дорофеев, А.А.Винокуров, К.О.Знаменков, Т.А.Кузнецова, П.Н.Тананаев, С.С.Бубенов, А.С.Доценко, А.Н.Золотых, П.А.Котин, Н.Е.Мордвинова, Т.Ю.Сачкова 28
ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРАСТЕРОВ В МЕТОДЕ МУРР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРОМАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ СДГ/Ni
Ф.В.Тузиков, В.П.Исупов 29
КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ
Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер 30
ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В НАНОРАЗМЕРНОМ БИОМАГНЕТИКЕ
Г.П. Александрова, В.С. Покатилов, С.А. Балмашов, А.О. Коновалова 31
СТАБИЛЬНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ И ПРОСТЕЙШИХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
Е.Ю. Арзамасцева, А.Ю. Годымчук 32
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков 33
СТАБИЛИЗАЦИЯ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZnO
А.Н.Баранов, П.С.Соколов, Ж.В.Доброхотова, М.В.Чукичев, В.Л.Соложенко 34
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КСЕРОГЕЛЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ
Г.П. Копица, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков, Н.Н. Губанова, Ю.Д.Третьяков 35
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $Ce_XMe_{1-X}O_Y$ (ГДЕ Me = Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Gd, Yb), ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОМОГЕННОГО ГИДРОЛИЗА
О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков 36

СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПАЛЛАДИЯ И СМЕШАННЫХ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
А. В. Белецкая, Д. А. Пичугина, Н. Е. Кузьменко 37
ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА В МЕДИЦИНЕ
А. Н. Белоусов 38
УПРАВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТЬЮ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В МИКРОВОЛНОВОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ
В.И. Берестенко, В.И. Торбов, Е.Н. Куркин, И.Л. Балихин, О.Д. Торбова, И.А. Домашнев, В.Н. Троицкий, С.В. Гуров 39
УПРАВЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТЬЮ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ
В.И. Берестенко, В.И. Торбов, Е.Н. Куркин, И.Л. Балихин, О.Д. Торбова, И.А. Домашнев, В.Н. Троицкий, С.В. Гуров 40
ВЛИЯНИЕ ГРАФИТА НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПОРОШКА НИОБИЯ ДО НАНОРАЗМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ
Л.Е. Бодрова, Э.А.Пастухов, А.В.Фетисов, Л.А.Овчинникова, Р.Г.Захаров, Т.Ф.Григорьева, П.Ю.Астахов, Э.Ю. Гойда 41
МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Y_{2-x}Gd_xO_3$:Eu
А.С. Ванецев, И.Г. Чувашова, О.М. Гайтко, М.Н. Солдатов, Ю.Д.Третьяков 42
ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОРОШКОВ $YV_{1-x}P_xO_4$:Eu
О.М. Гайтко, А.С. Ванецев, И.Г. Чувашова, М.Н. Солдатов, Ю.Д. Третьяков 43
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
С.А. Воропаев 44
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ
А.И. Гаврилов, А.Д. Алексашкин, И.А. Радионов, И.А. Зверева, Б.Р.Чурагулов 45
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В СИСТЕМЕ НАНОДИСПЕРСИЙ BN – NaN_3
П.А.Витязь, Л.М.Гамеза, Я.В.Антонович, Е.И.Мосунов, Л.С.Унярха 46
МОНТЕ-КАРЛО МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ТРЕХМЕРНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР В ПРОЦЕССАХ ОСАЖДЕНИЯ
А.Г. Гнедовец 47
ЛАЗЕРНОИНДУЦИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ
В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.И. Попечиц, Д.В.Щегрикович 48
МАГНИТОФАЗНЫЙ АНАЛИЗ ВЫЧОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Co-P С АМОРФНЫМИ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ
О.А. Гончарова, С.В. Комогорцев, Л.А. Чеканова, Е.А. Денисова, Р.С. Исхаков 49
ЦИТОТОКСИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЛЮОРОФОРОВ С ИОНАМИ Er/Yb ОЦЕНЕНЫЙ ПО ИХ ВЛИЯНИЮ НА ЦИТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НЕЙТРОФИЛЬНЫХ ГРАНУЛОЦИТОВ
Е. Н. Горшкова, С. Н. Плескова, Э. Р.Михеева 50

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ПОЛИТИТОНОТОВ КАЛИЯ
В.Г. Гоффман, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, О.С. Телегина, Е.В. Колоколова, С.А. Егорова, К.Д. Иващенко..... 51
ДИНАМИКА РОСТА НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТ-ГИДРАТА КАЛЬЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА
А.М. Гурьянов, В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев 52
ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ В СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ
А.В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников..... 53
СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3
Е.А. Дробаха, Г.С. Дробаха, К.А.Солнцев, Л.И. Шворнева, С.В.Куцев 54
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe, ЛЕГИРОВАННЫХ NI
А.С.Доценко, С.Г.Дорофеев, К.О.Знаменков 55
КОЛИЧЕСТВО ПОЛИМОРФОВ И ТИПЫ НАНОСТРУКТУР НИТРИДА УГЛЕРОДА C_3N_4
И. В. Дуденков..... 56
КИНЕТИКА ПЕРЕХОДА В БИСТАБИЛЬНЫЙ РЕЖИМ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И РАЗБОРКИ ПОВЕРХНОСТИ
А.И. Олемской, О.В. Ющенко, Т.И. Жиленко 57
СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CDSE ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ
С.Г. Дорофеев, А.Н. Золотых, Г.И. Целиков..... 58
СИНТЕЗ НАНОКЕРАМИКИ В СИСИТЕМЕ ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3 ПОСРЕДСТВОМ ДОПИРОВАНИЯ И ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
А.А. Иванов, А.И. Мамаев 59
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЁННЫХ НИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ
Н.К.Касмамытов, В.П.Макаров 60
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ КАРБОНАТ-ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
Л.Ф. Королева , Н.П. Горбунова , Н.В. Чередниченко , Л.П. Ларионов , А.С. Малыгин 62
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАМИДА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА
Д. Ю. Коссов 63
ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
В.Б.Кульметьева, С.Е.Порозова..... 64
КЛЕТОЧНО-АВТОМАТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ В СЛОЕ SiO_X (X<2)
И.В. Матюшкин 65
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ, СОЛЬВАТОВ, УПАКОВОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ
А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, А.Ю. Манаков, В.В. Болдырев, М.А. Михайленко, А.С. Юношев, В.А. Дребущак, С.А. Мызь, А.А. Огиенко, А.И. Анчаров, Б.А. Захаров, А.Ф. Ачкасов, А.В. Ильдяков, А.А. Бурдин, Н.А. Туманов, Н.В. Кутаев, С.В. Ильдяков..... 66

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ИХ РАЗМЕРОВ
В. А. Павлов 67
О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ КОВАЛЕНТНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ C-N
А.Я. Пак 68
ПОЛУЧЕНИЕ АНСАМБЛЯ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ВУФ-CVD
Р.Г. Пархоменко, Г.И. Жаркова, Т.П. Корецкая, В.Н. Кручинин, Б.М. Кучумов, Н.Б. Морозова,
И.К. Игуменов 69
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Ti – Cr – B МЕТОДОМ СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ
Е.И. Пацера, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, Н.А. Кочетов 70
НАНОПОРОШКИ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ WC-Co
А. А. Ремпель, А. С. Курлов, Ю. В. Цветков, Ю.В. Благовещенский, А. В. Самохин 71
МЕХАНОСТИМУЛЯЦИЯ И УЛЬТРОЗВУКОВАЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ КВАЗИНАТИВНОГО НАНОКТИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА
В.Н. Рудин, А.В. Северин 72
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОДОБАВОК НА СВОЙСТВА СВЯЗОК ДЛЯ РЕЖУЩЕНГО АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА
Д.А. Сидоренко, А.А. Зайцев, С.И. Рупасов, В.В.Курбаткина, Е.А. Левашов 73
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО Al_2O_3 НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИКРОПОРОШКА ГЛИНОЗЕМА
А. С. Соколов, А. В. Высотин 74
АСМ ВЫСОХШИХ МИКРОКАПЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
А.М.Туриев, А.Г.Рамонова, Т.Г.Бутхузи, А.В.Зиминов, Т.А.Юрре. 75
НОВЫЙ ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ
А.А. Федотов, А.С. Глухов, К.А. Джусь, С.А. Григорьев 76
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОДНОМЕРНОГО И ГРУБОПЛАСТИНЧАТОГО ДВУМЕРНОГО НОРМАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ СО СФАЛЕРИТО - И ВЮРЦИТОПОДОБНЫМИ СТРУКТУРАМИ
Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская 77
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА FETI И МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЕ ЕГО ТРЕТЬИМ КОМПОНЕНТОМ
В.Ю. Задорожный, С.Н. Клямкин, С.Д. Калошкин, М.Ю. Задорожный, О.В. Бермешева 78
СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА ИЗ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ
А.П. Зажогин, М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик 79
СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ
А.П. Зажогин, М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик 80
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
В.А. Зеленский, А.Б. Анкудинов, А.Г. Пенкин, М.И Алымов 81

КОМБИНИРОВАННЫЙ «ЗОЛЬ-ГЕЛЬ И ГИДРОПИРОЛИТИЧЕСКИЙ» СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ
С.С. Карпова, В.А. Мошников, Д.Б. Пинская 82
ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО $NiFe_2O_4$ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ
Т.С.Карпова, В.Г.Васильев, Е.В.Владимирова, Р.Ф.Самигуллина, А.П.Носов 83
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ
Е.В. Владимирова, Т.С. Карпова, В.Г. Васильев 84
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ КАРБИДА ТИТАНА
А.В. Касимцев, В.В. Жигунов, Н.Ю. Табачкова, М.И. Алымов, В.С. Шустов 85
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОФАЗНОЙ СИСТЕМЫ $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{100-x}(CuO)_x$ В ИНТЕРВАЛЕ 80-300 К
М. А. Каширин 86
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА
В.М. Кийко, В.П. Коржов 87
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ ЭРОЗИИ ЭЛЕКТРОДОВ В СИЛЬНОТОЧНОМ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ
В.С.Койдан, Е.Е.Баркалов, М.Н.Казеев, В.Ф.Козлов, Ю.С.Толстов 88
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО СОСТОЯНИЯ
Е.А. Колесников, И.И. Пузик, Н.Н. Степарёва, В.В. Лёвина, Н.И..Полушин 89
ГИДРОСТАБИЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИОННО-УПРОЧНЁННАЯ ZrO_2 - CeO_2. КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА
А.Г. Колмаков, Л.В. Виноградов, В.И. Антипов А.В. Галахов, Е.Е.Баранов 90
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ПРИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ
Т.Ю. Зыков, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов 91
СИНТЕЗ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
А. А. Комлев 92
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ ОРГАНОФИЛЬНОГО Na^+-МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ НАНОПЛАСТИНЫ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ
Н.А. Рахимова, А.В. Нистратов, В.Н. Арисова, С.В. Кудашев, С.Ю.Гугина 93
ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ЭКСФОЛИАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНО-ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ
Н.А. Рахимова, С.В. Кудашев 94
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА В ДИАПАЗОНЕ 0,2-30 МКМ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ТИТАН
И.А. Курзина, Ю.П. Шаркеев, Е.М. Окс, Э.В. Козлов 95
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ЛЕВИТАЦИОННО СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ
И.О. Лейпунский, А.Н. Жигач, М.Л. Кусков, Н.Г. Березкина, Е.С. Зотова, Б.В. Кудров, И.В. Воронин, С.А. Горбатов 96

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПАРАЦЕТАМОЛА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ С КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕМ
Н.В. Кутаев, А.Г. Огиенко, Е.В. Болдырева, А.Ю. Манаков, В.В. Болдырев, М.А. Михайленко, А.С. Юношев, А.А. Огиенко, А.С. Стопорев, А.И. Анчаров, А.Ф. Ачкасов, А.В. Ильдяков, А.А. Бурдин, Н.А. Туманов, С.В. Ильдяков. 97

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ
С.Е. Кушнир, М.О. Волкова, А.И. Гаврилов, Л.А. Трусов, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков 98

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА БОРОГИДРИДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТИОНОВ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА
В.Ф. Левченко, М.Ю. Шеремет, Ф.А. Попов 99

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ СОЛЕЙ
Д.С. Манякина, Ф.С. Сенатов, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев..... 100

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ
Е.В. Медведева, С.С. Александрова, Т.А. Белых..... 101

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРОШКИ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
С.И. Миляева, Д.В. Кузнецов, С.Д. Муратов, Ф.С. Сенатов 102

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК InP
Н.Е. Мордвинова, А.А. Винокуров, К.О. Знаменков, С.Г. Дорофеев, Т.А.Кузнецова 103

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФОРМ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕЛОКСИКАМА МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРОВ
С.А. Мызь, А.С. Стопорев, А.Г. Огиенко, В.А. Дребущак, Н.А. Туманов, А.С. Юношев, А.Ю. Манаков, Т.П. Шахтшнейдер, Е.В. Болдырева 104

СИНТЕЗ АЗИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛИПОЕВОЙ КИСЛОТЫ И МОДИФИКАЦИЯ ИМИ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КОНЪЮГАЦИИ С БИОМОЛЕКУЛАМИ
М.Ю. Татульченков, А.Р. Набиуллин, В.В. Шманай 105

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТА ПАУЛИНГИТА
О. Ю. Голубева, Е. А. Николаева 106

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА И α-ФАЗЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА
И.В. Николаенко, Н.А. Кедин, А.А. Пельц, Н. А. Полякова, Г.П. Швейкин 107

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИК С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ
А.В. Москвичева, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Д.Н. Котков, Ю.Г.Лопатин, А.В. Нохрин..... 108

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
А.В. Москвичева, В.Н. Чувильдеев, М.С. Болдин, Д.Н. Котков, Ю.Г.Лопатин, А.В. Нохрин, А.В. Пискунов, С.В. Шотин, Н.В. Сахаров 109

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ АЛМАЗА
С. Н. Гриняев, А. В. Нявро, В. Н. Черепанов, А. П. Копцев..... 110

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ
Т.И Панова, Л.В.Морозова, И.Г.Полякова, О.А.Шилова..... 111

СИНТЕЗ НОВЫХ МИКРОСТРУКТУР В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА
Н.А. Смоланов, Н.А.Панькин 112
ИЗУЧЕНИЕ ГОМОГЕННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ
Л.А.Пасечник, В.М.Скачков, С.П.Яценко 113
НАНОПОРОШКОВЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МАНГАНИТЫ: ДИСПЕРСНОСТЬ, СТРУКТУРА И МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА
А.В. Пащенко, В.П. Пащенко, Ю.Ф.Ревенко, В.А. Турченко, Ю.С. Прилипко В.Я.Сычева, Я.М. Гуфан 114
ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
А.В. Петровская, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, А.П. Кощеев, С.А.Хатипов 115
СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ Δ'-FeOOH, *IN SITU* СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ, ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
А.Ю. Поляков, Т.А. Соркина, А.Е. Гольдт, И.В. Перминова, Е.А. Гудилин 116
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЯДРО/ОБОЛОЧКА CdSe/CdS
А. В.Попело, Р. Б.Васильев 117
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ
В.П. Попов, Л.В.Морозова, Т.И Панова 118
ХЕМОСЕНСОРНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ APCVD С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ ДИОКСИДА ОЛОВА
В.С. Попов, Р.Г. Павелко, В.Г.Севастьянов, Н.Т. Кузнецов 119
ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НАНОЧАСТИЦ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ, МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА СВС-СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИКЕЛИДА ТИТАНА
А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, А.В. Новиков, Н.А Кочетов, Е.А. Левашов 120
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНООБЪЕКТОВ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ, ДЕФЕКТНЫХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ СПЕКТРОСКОПИИ (ПАС)
В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенков, Ю.В.Фунтиков 121
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА WO_3 МЕТОДОМ УПРАВЛЯЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ НИЗШЕГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА
С. И. Росляков, М. В. Воробьёва, В. В. Иванов 122
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $Gd_2Hf_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$
В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, К.А. Сахаров, Н.Т. Кузнецов 123
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ A^2B^6, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ
Т. Ю. Сачкова, С. Г. Дорофеев 124
СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО ИТТРИЙСТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ-ГАФНИЯ
В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.Т.Кузнецов 125

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ
М.А. Синайский, А.В. Самохин, С.А. Корнев, Ю.В. Цветков, Н.В.Алексеев, И.Л. Балихин. 126
ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ИСПАРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ И АЛЮМИНИЕМ
С.Ю.Соковин, В.Г.Ильвес, А.И.Медведев, А.М.Мурзакаев, А.В.Спирина, М.А.Уймин 127
ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ ИСПАРЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ZnO-Zn ДОПИРОВАННЫХ МЕДЬЮ
С.Ю.Соковин, В.Г.Ильвес, А.И.Медведев, А.М.Мурзакаев, М.А.Уймин 128
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ
Е.Н. Сорокин, Н.И. Полушин, Т.В. Орехов, Н.Н. Степарева, А.В. Елютин 129
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Е.Ю. Тарасова, С.И. Кузнецов, А.Л. Петров, И.В. Саблукова, О.А. Сычева 130
ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА
С.А. Тихомиров, О.Д. Тарасов, Н.Д. Коровкина, И.В. Трегубова, М.И.Алымов 131
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА НА КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
С.А. Тихомиров, О.Д. Тарасов, Н.Д. Коровкина, И.В. Трегубова, М.И.Алымов 132
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-Cu
И.В. Трегубова, М.И. Алымов, В.А. Зеленский..... 133
СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ НИТРАТОВ УРАНИЛА ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ
Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, С.Д. Умрейко, А.П. Зажогин, А.И. Комяк 134
ЛАЗЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНАТОВ
Д.С. Умрейко, А.А. Зажогин, С.Д. Умрейко, А.П. Зажогин, А.И. Комяк 135
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ ВИСМУТА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Ю. В. Хрипунов, О. И. Марков, Е. Н. Грибанов 136
ПОЛУЧЕНИЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ГИДРОЛИЗА Н-БУТИЛАТАТА ТИТАНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ
А.В. Гаршев, В.И. Челпанов, М.А. Матвеева, Е.А. Смирнов 137
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА
В. Н. Чувильдеев, А. В. Москвичева, Ю. Г. Лопатин,Д. Н. Котков, Н.В.Сахаров,С. В. Шотин, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева 138
ГАЗОВОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ
В. С. Шустов 139
СОСТОЯНИЕ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОНОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ АЦЕТАТА МЕДИ, В ЦЕОЛИТАХ MFI
Р.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, Т.В. Ларина, В.Ю. Гаврилов 140
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОПОРОШКОВ ЦИНКА В ФИЗИОРАСТВОРАХ
Е.Н. Юнда, А.Ю. Годымчук 141
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПРОИЗВОДСТВА НАНО-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГАЗОВЗВЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ
В.И. Малинин, А.В. Шатров, Ф.Н. Чернов, П.И. Федоровцев, Г.В. Русинов 142

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Pd-Rh МЕТОДОМ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСА $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$
А.А. Рыбинская, Ю.В. Шубин, П.Е. Плюснин, С.В. Коренев 143

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА ФАЗОВОЕ СООТНОШЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
О. О. Семивражская, Е.В. Кукуева 144

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ТИПА ЯДРО/ОБОЛОЧКА С ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ЗАРЯДОВ: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Р.Б. Васильев 145

ПОЛИФТОРИД ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}F_{24}$ – НОВЫЙ ПРЕКУРСОР В СИНТЕЗЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА
А. А. Филиппов, А.В. Рыжков, В.Б. Соколов 146

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПАВ В МОДЕЛЬНОМ РАСПЛАВЕ НИКЕЛЯ С УЧЕТОМ РАЗМЕРНЫХ ФАКТОРОВ
С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин 147

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛНИЯ БАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ
А.А.Арсентьев, А.Б.Коростелев, И.О.Лейпунский, И.П.Арсентьева, Е.С. Зотова 148

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ С ГАЗОМ $O_2 + N_2$
Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев. 149

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В НАНОСТЕКЛОУГЛЕРОДЕ В БЛИЖНЕЙ УФ ОБЛАСТИ СПЕКТРА
А. Н. Бехтерев 150

РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТЕКЛОУГЛЕРОДА В РАМКАХ МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНОЙ СРЕДЫ
А. Н. Бехтерев 151

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdTe/CdSe, CdTe/CdS И CdSe/CdTe С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ
Д.Н. Дирин, М.С. Соколикова, Р.Б. Васильев 152

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА
Я.А. Елфимова, И.А. Ананьева, А.Г. Мажуга, О.А. Шпигун 153

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ЕГО СВОЙСТВА
И. В. Загайнов, Е. А. Трусова 154

ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧИСТЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФУЛЕРЕНОВ И СМЕСЕЙ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ БЕЗ ПРИМЕСЕЙ ЛЕГКИХ
В.А.Кескинов, В.Н.Постнов, А.А.Блохин, Ю.В.Мурашкин, О.А.Крохина, Е.Г.Грузинская, Н.А.Чарыков, М.В.Кескинова, А.А.Золотарев, С.В.Скачков, А.И.Лушин 155

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА ВОЛЬФРАМА ДЛЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Е. П. Ковалев, Е. С. Васильева 156

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРЕНА В ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ МЕМБРАНЕ
А. А. Курова 157

НОВЫЕ НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Р.Б.Ромашкина, В.Д.Должикова, Д.А.Пичугина, Н.В.Зык..... 158
ИССЛЕДОВАНИЕ СУБСТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ NbC
А.Б.Михайлова, В.П. Сиротинкин, Ю.В.Благовещенский, В.Ф.Шамрай..... 159
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
П.А. Музалев, И. Д. Кособудский, Н. М. Ушаков 160
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРНА C60 В МОДЕЛИ ХАББАРДА
Миронов Г.И., Мурзашев А.И..... 161
РАЗМЕРНЫЙ И ЗАРЯДОВЫЙ ЭФФЕКТЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АЛЛИЛЬНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
Д.Ф. Мухамедзянова, Д.А. Пичугина, С.А. Николаев, А.Ф. Шестаков, Н.Е. Кузьменко..... 162
МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФЕНА В ГРАФАН. ПЕРВЫЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГРАФАНА
Н.А.Попова, Е.Ф.Шека..... 163
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ
А.Н. Колеров, Д.С. Рухлов..... 164
ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ХЕМОСОРБЦИИ ДАТЧИКА
В.И. Чепурнов, К.П. Сивакова..... 165
НАНОСТРУКТУРНАЯ КЛАСТЕРИЗАЦИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, ЯМР ^{55}Mn ДОПИРОВАННЫХ МАНГАНИТ-ЛАНТАНОВЫХ ПЕРОВСКИТОВ СО СВЕРХСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ МАРГАНЦЕМ
А.В. Пащенко, А. Г. Сильчева, В.П. Пащенко, В.К. Прокопенко, Ю.Ф. Ревенко, А. А. Шемяков,
Ю.М. Гуфан..... 166
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
Г.Ю. Сименюк, И.И. Образцова, Н.К. Еременко, А.Н. Еременко 167
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА КРЕМНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ТЕКСТУРУ γ-Al_2O_3
А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец , С.В. Цыбуля, В.Ю. Гаврилов 168
«КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ» НА ГРАФЕНОВЫХ ПОЛОСАХ КРЕСЕЛЬНОГО ТИПА
А.С.Елисеев, В.И.Артюхов, Л.А.Чернозатонский 169
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ВЕРТЕБРОЛОГИИ
И. В. Шемякина, В. В. Мухин, О. В. Медведко, А. М. Аронов 170
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ
А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Д.О. Перевезенцева, Л.О. Толбанова, Г.В. Шувалов, И.В. Клековкин, А.В. Мостовщиков, М.П. Русанов..... 171
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnO_2 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА
Р.Г. Павелко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов 172

СЕКЦИЯ 2 - НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ (1D) МАТЕРИАЛЫ 173

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В НАНОШКАЛЕ И МЕТОДЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ю.И. Головин 175

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ

С.В.Демишев, С.В.Балахонов, В.В.Глушков, А.В.Григорьева, Е.А.Гудилин, Т.В.Ищенко, А.В.Кузнецов, Х.Ота, Н.А.Самарин, А.В.Семено, Н.Е.Случанко, А.Л.Чернобровкин, Б.Р.Чурагулов 176

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

С.З.Вацадзе 177

ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА С ХОЛОДНЫМИ КАТОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.В.Елецкий 178

ПРИМЕНЕНИЕ MOCVD-ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В. А. Егоров, А. М. Объедков, Г. А. Домрачев, Б. С. Каверин, Н. М. Семенов, А. И. Кириллов, Т. И. Лопатина, С. А. Гусев. 179

ПРОБЛЕМА «ГРАФЕН-ГРАФАН» В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ (1D) МАТЕРИАЛАХ

Ю.С. Нечаев 180

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

Т.Э.Арутюнова, Г.И.Миронов, А.И.Мурзашев 181

ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА И ПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРА

А.А.Коваленко, А.Н.Баранов 182

УЛЬТРАТОНКИЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ВОЛОКОНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА ИЗ РАСПЛАВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ, МЕХАНИЗМ ФОРМОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

С.И. Белоусов 183

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Л.А.Земскова, И.А.Ткаченко, В.Г.Курявый, А.В.Войт, Ю.М.Николенко, Т.А.Кайдалова, В.И.Сергиенко 184

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОДЛОЖКАХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, СТРУКТУРИРОВАННЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ НИТЕВИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ

В.А. Небольсин, А.Ю. Воробьев, Г.А. Сладких, Е.В. Зотова 185

ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУРЫ БРОМИДА И ИОДИДА СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.Ю.Готлиб, А.К.Иванов-Шиц, И.В.Мурин, А.В.Петров, Р.М.Закалюкин, Г.А.Романцов 186

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК "ТАУНИТ" ПО ДАННЫМ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.П. Кощеев, А.А. Перов, А.В. Терешенков, С.А. Хатипов, А.В. Мележик[2], Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев 187

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ИХ МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА
В.А. Лебедев, М.В. Ефремова, Б.Р. Чурагулов 188

НАНОЛЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОД АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
С.И. Позин, О.М. Перелыгина, В.В. Прохоров, Д.А Лыпенко, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников..... 189

СТРУКТУРА НАНОПРОВОЛОК NiCoFe/Cu И NiFe/Cu
Е.В.Пустовалов, С.С.Грабчиков, Н.И.Мухуров, В.С.Плотников, Б.Н.Грудин, И.С.Смирнов, Д.В.Гарке..... 190

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ И НАТРИЕМ
С.А. Созыкин, В.П. Бескачко 191

САМОСБОРКА НАНОПРОВОДА НА МАТРИЦЕ ДНК В ВОДНОЙ КОЛЛОИДНОЙ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА: МК МОДЕЛИРОВАНИЕ
П.В. Комаров, Л.В. Жеренкова, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н.Соколов, П.С. Кутилин 192

ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ЗОЛОТОЙ НАНОТРУБКИ ХИРАЛЬНОСТИ (5, 0) В МОДЕЛИ ХАББАРДА
Е.Р. Филиппова, Г.И. Миронов 193

ОСОБЕННОСТИ БЕСКАТАЛИТИЧЕСКОГО РОСТА НАНОКОЛОНАРНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА УГЛЕРОДА CN_X
Р.В. Шалаев, А.М. Прудников, А.Н. Ульянов, Д.В. Распорня 194

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
А.А.Остроушко, В.Ю.Колосов, О.В.Русских, О.Г.Кузнецова 195

НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТЫ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
А.А.Остроушко, И.Г.Данилова, С.Ю.Медведева, И.Ф.Гетте, М.О.Тонкушина, А.В.Прокофьева, К.В.Гржегоржевский, Н.А.Мартынова..... 196

ГИПСОВЫЙ КАМЕНЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРИРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
М.С. Гаркави, А.Ю. Панфёрова 197

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, ИКС И ЭПР
Б.А.Байтимбетова, Ю.А Рябикин, М.Ш. Исмагулова, АА.Дуйсенбаева 198

СПОНТАННЫЙ И ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПОЛЕМ РОСТ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛЕНТОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СТРУКТУР НА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕЙСАХ НА ОСНОВЕ WO_3 и MoO_3
А.Я.Нейман, В.Ю.Колосов, Н.Н.Пестерева, Я.В.Селенских, А.В.Карапетян 199

ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КЛАСТЕРАХ, СФОРМИРОВАННЫХ НАНОИМПРИНТ ЛИТОГРАФИЕЙ
В.И. Егоркин, Д.Н. Никифоров, А.А. Зайцев, М.М. Симунин 200

ОПТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
А.С. Ларюшкин, В.В. Савельев, В.И. Золотаревский, А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, А.В. Ванников. 201

МЕХАНИЗМЫ КОЭРЦИТИВНОСТИ В НАНОПРОВОЛОКЕ
А.А. Иванов, В.А. Орлов, Н.Н. Подольский..... 202

TERS-МИКРОСКОП С УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДА
А.Н. Колеров, Д.В.Онищенко 203
ДВОЙСТВЕННОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ МАГНИТОСТАТИКИ В ОДНОМЕРНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКЕ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ
А.А. Иванов, В.А. Орлов 204
ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ ДОМЕННЫХ СТЕНОК В НАНОПРОВОЛОКАХ
А.А. Иванов, И.Н. Орлова, В.А. Орлов 205
РАСЧЕТ ПРОФИЛЯ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ СОЗДАНИИ КРЕМНИЕВЫХ НАНОПРОВОДОВ ИОННО-ПУЧКОВЫМИ МЕТОДАМИ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЙ ОБЪЕМА И АТОМНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦА
К.Е.Приходько, В.П.Сотсков 206
НАСЫЩАЮЩИЕСЯ ПОГЛОТИТЕЛИ ДЛЯ ЛАЗЕРА НА КРИСТАЛЛЕ Yb:LYSO НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
А.А. Бурцев, Д.Н. Антонов, О.Я. Бутковский 207

СЕКЦИЯ 3 - НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛАНАРНЫЕ (2D) МАТЕРИАЛЫ 209

ФОТОННАЯ АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР
В.М. Иевлев 211
СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ
Л.Б. Бойнович 212
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
Е.А.Бугаев, А.Ю.Девизенко, В.В.Кондратенко 213
НАНОСТРУКТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ
В.И Калита, Д.И. Комлев, А.В. Самохин, Ю.В. Благовещенский, А.Ю. Иванников 214
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВА
Е.А.Левашов, Д.В.Штанский, Ф.В.Кирюханцев-Корнеев, М.И.Петржик 215
О ПРОИСХОЖДЕНИИ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЁВ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
Н.П.Зарецкий, Л.И.Меньшиков, А.А.Васильев 216
ПРИРОДА АНОМАЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОЛАМИНАТНЫХ ПОКРЫТИЙ (TiAl)N/Cu
Д. Л. Вайнштейн, А. И. Ковалев, А.Ю. Рашковский 217
СТРУКТУРНАЯ И СУБСТРУКТУРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРИ РОСТЕ ПЛЕНОК МЕТАЛЛА НА МЕТАЛЛЕ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)
В.М. Иевлев, А.С. Прижимов 218
МЕХАНИЗМ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК НИТРИДА БОРА
А.М. Емельяненко, А.С. Пашинин, Л.Б. Бойнович 219

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ ПЛАНАРНЫХ НАНОСТРУКТУР ТИПА «ГРАФЕН/ОКСИД МЕТАЛЛА» ДЛЯ СПИНТРОНИКИ
В.В. Илясов, Б.Ч. Месхи, А.А. Рыжкин, И.В. Ершов, Г.А. Ковалёв, О.В. Илясова, Р.А. Фридрих 220

СТРУКТУРНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АСПЕКТ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАФЕНА И ЕГО ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ
Е.Ф.Шека, Л.Х.Шаймарданова 221

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ С ЭПФ
Ж.М. Бледнова, П.О. Русинов 222

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПУЧКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Л.Л. Мейснер, А.И. Лотков, С.Н. Мейснер, А.А. Нейман, М.Г. Остапенко, Г.В. Арышева 223

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ЖАРОПРОЧНОСТИ И ЖАРОСТОЙКОСТИ
С.Ф. Забелин, А.А. Феофанов, А. А. Дорожков 224

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
Е.А Левашов, А.Е. Кудряшов, Ж.В. Еремеева, Е.И. Замулаева, А. В. Севостьянова 225

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ЛОКАЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПРИ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ В МАТЕРИАЛАХ С ГЦК СТРУКТУРОЙ
С.Г.Псахье, К.П.Зольников, Д.С.Крыжевич 226

НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ И ПРОЦЕССЫ MO CVD В ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ
Ф.А. Кузнецов, И.К. Игуменов, М.Л. Косинова, Н.Б. Морозова, В.И. Рахлин, Т.П. Смирнова, Н.И. Файнер 227

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВО-СТУКТУРНОГО И УПРУГО-НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА
А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, С.В. Овчинников, В.Ю. Мошков 228

ГАЗОФАЗНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.Л. Гончаров, Н.В. Рожанский, В.В.Душик 229

ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ КОНТАКТНОГО РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
М.М. Хрущов 230

ФОРМИРОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ В РАЗРЯДЕ ТИПА ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС
В.И. Крауз, Л.Н. Химченко, В.П. Виноградов, В.В. Мялтон, Ю.В. Виноградова, В.М. Гуреев, В.С. Койдан, В.П. Смирнов 231

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЛЕНТ ИЗ СПЛАВА NBTI И СОЕДИНЕНИЯ Nb_3Sn
В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.Н. Зверев 232

МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НАНОГРАДИЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
О.Д. Вольпян, А. И. Кузьмичёв, Ю. А. Обод , П. П. Яковлев 233

ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫЙ ПЛЁНОЧНЫЙ НАНОКОМПОЗИТ Fe-ZrN: ПОЛУЧЕНИЕ-СТРУКТУРА - СВОЙСТВА
Е.Н. Шефтель, О.А. Банных 234
ВЫСОКОПРОЧНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ
Н.И. Носкова, Р.В. Чурбаев, Н.Ф.Вильданова 235
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ AuNi и AuCo
А.В. Панин, А.Р. Шугуров, А.И. Козельская, О.М. Кретова, Е.В. Шестериков, А.О. Лязгин 236
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ИОННЫХ ПУЧКОВ C_{60}
А.Т. Пугачев, В.Е. Пуха, А.С. Вус, А.Н. Дроздов 237
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ВОДОРОДУ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА
Ф.Н.Путилин, А.Н.Шатохин, М.Н.Румянцева, А.М. Гаськов 238
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОПОКРЫТИЯ ЗОЛОТА НА СЛЮДЕ
Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов 239
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ-АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ HIGH-*K* ДИЭЛЕКТРИКОВ
Т.П. Смирнова, Л.В. Яковкина, М.С. Лебедев, В.Н. Кичай, В.О. Борисов 240
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТОПОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ОЛОВА
С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Ухов 241
ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N
Е.Н.Шефтель , Е.В. Бобылев, М.И. Петржик 242
ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ АЗОТА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ti-C-N И Ti-Zr-C-O-N ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
А.В. Бондарев , Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, Д.В. Штанский 243
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЗОНЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ С ОСНОВОЙ
Е.С. Ващук, В.Д. Сарычев, А.Ю. Грановский, С.Н. Старовацкая, Е.А. Будовских, В.Е. Громов 244
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Ti-Al-Si_3N_4-C и Cr-Al-B ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ
Ю.С. Погожев, А.Ю. Власова, А.В. Новиков, Е.А. Левашов 245
СИНТЕЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР TiO_2 И ZrO_2
А.А.Синельников, С.А.Солдатенко, А.М.Возгорьков 246
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ФРАКТАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ ЛАЗЕРНОМ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
Е.С. Воропай, A.R. Fadaeian, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин 247
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ И ФРАКТАЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ПРИ АБЛЯЦИИ ЦИНКОВОЙ МИШЕНИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ ВОЗДУХА
Е.С. Воропай, A.R. Fadaeian, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин 248

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ Si(111)/Fe/Si
А.П. Глухов, А.В. Кириллов, Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников, А.С. Гуральник 249
ФОРМИРОВАНИЕ 2D-СТРУКТУРЫ ВАНАДИЯ (IV) НА ГРАНУЛАХ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА
Э. Р. Оскотская, Е. Н. Грибанов, Н. Н. Басаргин, О. И. Марков, Ю. В. Хрипунов 250
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР
С.А. Гришин, В.П. Мельников, С.С. Грабчиков, А.Л. Петюк, С.С. Гришин 251
АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ДЕТЕКТОРНЫХ МОДУЛЕЙ И МАГНИТНЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР
С.А. Гришин, В.П. Мельников, С.С. Грабчиков,А.Н. Буй, А.Л. Петюк, С.С. Гришин 252
ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ PECVD
С.В. Дубков, Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов 253
СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГРАФЕНОВ
А.П. Дементьев, А.В. Елецкий, А.С. Лобач, К.И. Маслаков, А.В. Рыжков, В.Б. Соколов, Г.Е. Федоров 254
ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ
Е.Ю. Емельянова , Т.И. Дорофеева , А.И. Мамаев , В.А. Мамаева 255
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ МЕТОД СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И СПЛАВОВ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
С.Ф. Забелин, А.А. Дорожков, А.А. Феофанов, А.А. Васильев 256
МОДЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В ПЛЕНКЕ ОКСИДА
А.В. Завьялов, В.И. Шаповалов, Н.С. Шутова 257
ЗАРЯЖЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ЭЛЕКТРОНОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ
С.В. Звонарев, В.С. Кортов, Т.В. Спиридонова 258
СИНТЕЗ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАНЕ
В.М. Иевлев, А.В. Костюченко, Е.К. Белоногов 259
ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОФАЗЫ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОСИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-КРЕМНИЙ
В.М. Ильященко, С.А. Китань , Н.А. Тарима, Н.И. Плюснин 260
СИНТЕЗ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ТИТАНА, АКТИВИРУЕМЫЙ ИМУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ
С.В. Канныкин, С.Б. Кущев, О.В. Сербин, А.А. Синельников 261
НАНОРАЗМЕРНАЯ СТРУКТУРА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
М.Ю. Квасников, Г.М. Цейтлин 262
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ПЛЕНКАХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ МАРКИ 10НСР
А.В. Кириллов, Е.Б. Модин, О.В. Войтенко, А.П. Глухов, Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников 263

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ЧЁРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
Ж.И. Беспалова, В.А. Клушин, Ю.Д. Кудрявцев 264
КОНЦЕПЦИЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ АДАПТИРУЮЩИХСЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ
А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, А.Ю. Рашковский. 265
ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ СУПЕРГИДРОФИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА
Н.С. Шутова, А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов 266
КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУНКЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ И СЛУЧАЙНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $Fe_{78}Zr_{10}N_{12}$
С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Е.Н. Шефтель, Е.В. Харин, А.И. Крикунов, Е.В. Еремин 267
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ
Л.Д. Никулина, С.В. Сысоев, М.Л. Косинова, Н.И. Алферова, И.В. Юшина, В.И. Рахлин, М.Г. Воронков 268
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА
М.Л. Косинова, В.С. Суляева, Ю.М. Румянцев,Б.М. Аюпов, В.Р. Шаяпов, К.Г. Мякишев, Ф.А. Кузнецов 269
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ СУБСТРУКТУРЫ ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ
А.В. Костюченко, Е.К. Белоногов, М.П. Сумец 270
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ
А.Е. Кудряшов , Е.А. Левашов , Л.Б. Аксенов , В.М. Петров , И.А.Чеботарева 271
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТАНТАЛА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАСКИ ВИОННО-ПУЧКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ
К.Е.Приходько, Л.В.Кутузов 272
ЭФФЕКТ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОНООЙ ОБРАБОТКИ НЕКОГЕРЕНТНЫМ СВЕТОМ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SiC
С.Б. Кущев, С.А.Солдатенко, И.В. Федчук 273
НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ АКТИВИРУЕМЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ
В.В. Вавилова, Ю.Е.Калинин , С.Б. Кущев ,Б.М. Даринский , Н.А. Палий , С.А. Показаньева,
Л.Ю. Юдин 274
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ВТ 1-0, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
М.А.Лазебная, Ю.Р.Колобов, М.В.Астахов, Г.В.Храмов 275
ОСОБЕННОСТИ ПРОЧНОСТНЫХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРО-НАНО-СТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЛОПАТОК ГТД С УЧЕТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ
А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков 276
ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ФТОРИДОВ ЩЗЭ МЕТОДОМ MOCVD С ПАРАМИ ВОДЫ
А.М. Макаревич, А.Е. Щукин, С.В. Самойленков, Н.П. Кузьмина 277

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКОЙ
Е.В. Медведева, С.С. Александрова, Т.А. Белых 278
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНО- И СУБМИКРОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ
А.И. Лотков, С.Н. Мейснер, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин, Л.Л. Мейснер, Ю.П. Миронов,С. В. Мачнев 279
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕСИММЕТРИЧНОЙ СЕГРЕГАЦИИ ПРИМЕСИ НА ГРАНИЦАХ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК
И.М. Давыдова, Т.Н. Мельник, В.М. Юрченко 280
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CoP-CoNiP ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
Е.Б. Модин, О.В. Войтенко , А.П. Глухов, А.В. Кириллов, Е.В. Пустовалов, В.С. Плотников, С.С. Грабчиков, Л.Б. Сосновская 281
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЁВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ
Е.Б. Модин, О.В. Войтенко , А.В. Кириллов, А.С.Заиченко, С.А.Царев, Н.Б.Кондриков..... 282
ЗАКОНОМЕРНОСТИ И СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА
Л.Л. Мейснер, М.Г. Остапенко, А.И. Лотков, Е.Ю. Гудимова..... 283
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
Ж.И. Беспалова, И.Н. Паненко, В.А. Клушин..... 284
ОКСИДНЫЕ ПЛЁНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ Ta_2O_5/TiO_2
А.Е. Комлев, В.В. Плотников, В.И. Шаповалов..... 285
АТОМНО-МАСШТАБНОЕ УПРАВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВЫМ РОСТОМ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР
Н.И. Плюснин 286
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ МЕДИ ИЗ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ФОРМИАТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
М.С. Поляков, А.М. Бадалян, В.В. Каичев, О.В. Поляков 287
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОПЛЕНКИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОКА
Л.Н. Потехина, М.А. Калашникова..... 288
ПОСТРОСТОВАЯ МОДИФИКАЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА
А.М. Прудников, А.И. Линник, В.Н. Варюхин, Л.Н. Олицкий, В.В. Бурховецкий..... 289
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ОТ4- 1 ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВС- ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА СТИМ- 20Н И РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
А.В. Севостьянова 290
КАРБИДИЗАЦИЯ И НИТРИДИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ, АКТИВИРУЕМАЯ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ
С. В. Канныкин, С. Б. Кущев, О. В. Сербин, И. В. Федчук 291

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА Ti, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ, МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОНОЙ МИКРОСКОПИИ

И.С.Смирнов, Е.В. Пустовалов, А.В. Колесников, В.С. Плотников, М.С.Васильева 292

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА, ТОЛЩИНЫ И СОСТОЯНИЯ

Н.А. Смоланов 293

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ СЛОЕВ POR-Al_2O_3

В.А. Мошников, Е.Н. Соколова, Ю.М. Спивак, Лучинин В.В. 294

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР DyCo/NiFe, TbFe/NiFe

Р.С. Исхаков, С. В. Столяр , В.Ю. Яковчук , Л.А.Чеканова , Г.В.Бондаренко , М.В.Чижик 295

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ

Г.Ш. Султанбаева, Э.Р. Жданов, Л.Р. Калимуллина, А.Н. Лачинов, А.Ф. Галиев 296

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $LiNbO_3$ на (100)Si

А.В. Костюченко, М.П. Сумец 297

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев, В.Ф. Пичугин, М. Эппле 298

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ Cr-(Ti)-Al-C НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, Г. В. Тищенко, Д. В. Штанский 299

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$

И.М.Трегубов, О.В.Стогней 300

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЁРДОСТИ НАНОКОМПОЗИЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$

М.С.Добрынин, И.М.Трегубов, О.В.Стогней 301

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Zr-B, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАССПЫЛЕНИЕМ, ПРИ НАГРЕВЕ ДО 400°C

Н.Л.Федотова, В.А.Ермишкин, Н.А.Минина, А.Л.Дьячков 302

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Ж.И. Беспалова, А.В. Храменкова 303

ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Р.А. Сурменев, М.А. Сурменева, М.В. Чайкина, В.Ф. Пичугин, А.М. Аронов 304

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УПРОЧНЯЮЩИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДНЫХ ПЛЕНОК

А.А.Чернов, О.П.Коробейничев, А.Г.Шмаков 305

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР NiFe/x/NiFe (x – Cu, Ag, DyCo)

Р.С. Исхаков, С. В. Столяр, В.Ю. Яковчук, М.В.Чижик 306

УФ-ИНДУЦИРОВАННАЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА
Н.А. Чижов, Н.А. Фролова, И.С. Голубева, С.Н. Плескова 307
ТВЕРДОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ LPCVD ИЗ ТРИЭТИЛАМИНБОРАНА
В.Р. Шаяпов , В.С. Суляева , М.Н. Хомяков , Б.М. Аюпов , Ю.М. Румянцев, М.Л. Косинова 308
ТОНКОСЛОЙНЫЕ ПОРИСТЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ
Д.М. Шигорин, Н.В.Мальцева, Т.А. Вишневская, А.И. Киршин 309
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА
Н.А.Ширманов..... 310
СИНТЕЗ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА МОЛИБДЕНА
В.М. Шулаев 311
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСЛОЕВ MGO МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО MOCVD
Е.С. Викулова, К.В. Жерикова, Б.М. Кучумов, Н.Б. Морозова, Ю.В. Шевцов, И.К. Игуменов..... 312
НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ НИКЕЛЯ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ
С.И. Доровских, К.В. Жерикова, Л.Н.Зеленина, Н.Б.Морозова, И.К. Игуменов 313
НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
Е.А Левашов, М.И Петржик, М.Я.Бычкова, Н.С. Козлова 314
РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-КАТОДОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ti-C и Ti-B ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ
А.П. Амосов, А.Ф. Федотов, А.А. Ермошкин, В.Н. Лавро,
С.И. Алтухов,Е.И. Латухин, К.С. Сметанин 315
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА МИГРАЦИЮ ДЕФЕКТОВ В ГРАФЕНОВЫХ СЛОЯХ
Ю.Е. Ананьева 316
ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ
Д.Н. Антонов, А.А. Бурцев, О.Я. Бутковский 317
ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И МЭМС ПЛАТФОРМ
А.А.Васильев, Н.П.Зарецкий, Р.Г.Павелко, А.В.Писляков, Н.Н.Самотаев, А.В.Соколов 318
ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО БОРОМЕДНЕНИЯ СТАЛИ 45 ОТ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ
Е.С. Ващук, Е.А. Будовских, В.Е. Громов 319
ФОРМИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ НАНОМЕТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ И МОДЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ
С.Н. Жевненко, Е.И. Гершман, С.Ю. Сергеев..... 320
О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОДЛОЖЕК С ОПРЕДЕЛЕННОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ В БИОТЕХНОЛОГИЯХ И МЕДИЦИНЕ
Т.А.Игнатьева, А.М. Бовда, Б.К. Прядкин, В.В.Кирошка, И.И.Самченко, Т.П.Бондаренко 321

СОЗДАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ НА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЯХ С ПОВЫШЕННОЙ ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ
Е.В.Костюхина, Ж.В. Еремеева 322

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
А.П. Кощеев 323

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ
А.В. Волков, Н.В. Латухина, В.А. Китаева, Г.А. Писаренко, А.С. Рогожин 324

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ПРИ НАГРЕВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТРЕНИЯ ЗАКАЛЕННЫХ СТАЛЕЙ
А.В.Макаров, А.С.Юровских, Н.А.Поздеева 325

НАНОСТРУКТУРИРУЮЩАЯ ФРИКЦИОННАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
А.В.Макаров 326

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФРИКЦИОННОЙ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
В.П.Кузнецов, А.В.Макаров, Н.А.Поздеева, Р.А.Саврай, С.А.Роговая 327

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
А.Е. Миронов, Д.Г. Громов 328

ЭФФЕКТЫ СВЕРХЭЛАСТИЧНОСТИ И ПАМЯТИ ФОРМЫ В НИКЕЛИДЕ ТИТАНА С ПОКРЫТИЯМИ ИЗ МОЛИБДЕНА И ТАНТАЛА, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ
Л.Л. Мейснер, А.А. Нейман, А.И. Лотков, В.П. Сергеев, А.Р.Сунгатулин 329

ЭВОЛЮЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ГЕРМАНИЯ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ
П.Л. Новиков, Ж.В. Смагина, А.В. Двуреченский 330

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОГО СЛОЯ ФОСФИДА ИНДИЯ
Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, А.С. Гайчук 331

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ $Mg(Fe_{0.8+x}Ga_{0.2+y})_2O_{4+\delta}$ НА КРЕМНИИ
А.В.Труханов, А.И.Стогний, Н.Н. Новицкий, С.В.Труханов, Г.Д.Нипан, В.А.Кецко 332

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Zr и N НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЕНОК Fe-Zr-N
Е.Н. Шефтель, Г.Ш. Усманова, П.К. Сидоренко. 333

ПЛЕНКИ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ
Н.И.Файнер 334

ПОРОГ ЗАРОЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ
А.Ю. Рашковский, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн 335

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ
В.Б. Мордынский, Е.В. Сидорова, А.В. Григоренко, Е.И. Школьников 336

ПРИМЕНЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ИЗ МОНОФРАКЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА ДЛЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ CVD- АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ
Е.В. Степаненко, Е.А.Левашов, В.Г. Ральченко, А.П. Большаков, Д.Н.Совык 337

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ ЯЧЕИСТЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ БЛОКОВ ДЛЯ КЛАСТЕРНОЙ ЭНЕРГОСБЕРИГАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТЕПЛОВОДОСНАБЖЕНИЯ
Г. В. Башкирцев 338

УСТАНОВЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ TI-AL-N СО СТАБИЛЬНЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
А.Л. Каменева 339

СЕКЦИЯ 4 - ОБЪЕМНЫЕ (3D) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ 341

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИНСТИТУТЕ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН
В.В. Устинов, В.Г. Пушин, В.В. Сагарадзе 343

ОБЪЕМНЫЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
М.И. Алымов 344

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ (МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ) ДЕФОРМАЦИИ
А.М. Глезер 345

ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ/ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
Ю.Р. Колобов 346

РОЛЬ НАНОСТРУКТУР В ФОРМИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ Ti-Nb-(Zr,Ta)
С.Д. Прокошкин, В. Браиловский, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинский, А.В. Коротицкий, М.И. Петржик, М.Р. Филонов, В.А. Шереметьев 347

ФОРМИРОВАНИЕ МИНИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА ЗЕРНА ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ TiNi
А.И. Лотков, А.А. Батурин, В.Н. Гришков 348

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ TiNi с ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ПО СХЕМЕ CONFORM
Д.В. Гундеров, Е.А. Прокофьев, А.В. Лукьянов, Г.И. Рааб , И.Ю. Хмелевская, А.В. Коротицкий, В. Браиловский, С.Д. Прокошкин, Р.З. Валиев 349

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ С ТОКОМ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ
В.В. Столяров 350

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБЪЕМНОЙ СУБМИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ ДИНАМИЧЕСКИМ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ
И.В. Хомская, В.И. Зельдович, Е.В. Шорохов, Н.Ю. Фролова, А.Э. Хейфец , П.А. Насонов 351

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ СВЕРХУПРУГОСТЬ И ВЫСОКУЮ ТВЕРДОСТЬ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, И.Н. Овчинникова 352

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ
Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин 353

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов 354

ДЕФОРМАЦИОННО-ВНЕСЕННЫЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫЕ СЕГРЕГАЦИИ И СВЕРХПРОЧНОСТЬ УМЗ СПЛАВОВ
Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, А.В. Ганеев, Р.З. Валиев 355

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СПЛАВЫ ПОСЛЕ КОМПАКТИРОВАНИЯ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В.К. Портной, А.В. Леонов, А.И. Логачева., А.В. Логачев 356

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
И.А. Дитенберг , А.Н. Тюменцев , А.В. Корзников 357

ЭФФЕКТ УСКОРЕНИЯ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ ПРИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ
А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, О.Э. Пирожникова, М.Ю. Грязнов, В.И. Копылов, Н.В. Сахаров, Н.В. Мелехин 358

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНО- И СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
С.В. Добаткин 359

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ R-Fe-Co-B И ИХ ГИДРИДОВ
И.С. Терёшина, Г.С. Бурханов, С.В. Добаткин 360

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НАНОПОРОШКА ХРОМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co
И.М. Миляев, В.А. Зеленский, А.Б. Анкудинов, М.И Алымов, В.С. Юсупов, Ф.Ю. Борзов 361

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТОРОИДАЛЬНЫХ МАГНИТОПРОВОДОВ С ВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ
В.С. Цепелев, В.В. Конашков, В.Я. Белозеров, Ю.Н. Стародубцев 362

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОАМОРФНЫХ ПРОВОДОВ
П.П. Умнов, В.В. Молоканов, А.Н. Шалыгин, В.Ю. Галкин 363

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ В Fe-Cr-Ni и Fe-Mn СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
А.И. Дерягин , В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, В.А. Ивченко 364

ДИАГНОСТИКА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ПОЛЕВОЙ ИОННОЙ МИКРОСКОПИИ
В.А. Ивченко 365

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ТИТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
С.В. Жеребцов, Г.С. Дьяконов, Г.А. Салищев 366
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА АТОМНОМ УРОВНЕ
А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Ю.Р. Колобов 367
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВЕ $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ В ПРОЦЕССЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ (ИНТЕНСИВНОЙ) ДЕФОРМАЦИИ
Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова, А.М Глезер 368
МОДЕЛЬ АНОМАЛЬНОГО РОСТА ЗЕРЕН В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ВТОРОЙ ФАЗЫ
А.С. Пупынин 369
ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК
С.И. Аверин, М.И. Алымов, А.Г. Гнедовец 370
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
В.П. Алехин 371
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ Al-Ni-La-Fe ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ 8ГПА
П.А. Волков, Е.В. Тодорова, Н.Д. Бахтеева, А.Г. Иванова, В.В. Роддатис, А.Л. Васильев..... 372
ЭЛЕКТРОННАЯ ТОМОГРАФИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМ CoP-CoNiP, CoW-CoNiW ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ
О.В. Войтенко, Е.Б. Модин, Е.В. Пустовалов, Б.Н. Грудин, В.С. Плотников, А.В. Колесников,
С.С. Грабчиков, Л.Б. Сосновская 373
ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ СИЛЬНОДЕФОРМИРОВАННОЙ МЕДИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ЗАРОЖДЕНИЯ
М.В. Дегтярев, Т.И. Чащухина, Л.М. Воронова, Д.К. Покрышкина 374
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СПЛАВОВ $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{86}Hf_7B_xCu$ (x = 4 и x = 6), ПОЛУЧЕННЫХ БЫСТРОЙ ЗАКАЛКОЙ И ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
В.С. Гавико, В.П. Пилюгин, А.П. Потапов, Б.Н. Филиппов 375
ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$
А.Л. Семенов, И.Л. Морозов, А.Р. Гафаров, Н.В.Морозова, А.В. Зинченко, Б.В.Гаврилюк, Е.Н.Пушилина, А.А. Гаврилюк 376
ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ΔE-ЭФФЕКТА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$
А.Л. Семенов, И.Л Морозов, А.Р. Гафаров, Н.В Морозова, Б.В. Гаврилюк, Е.Н. Пушилин, А.А. Зинченко, А.А Гаврилюк 377
ВОЗМОЖНОСТЬ РЕАЛИЗАЦИИ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
Е.В. Голосов, Ю.Р. Колобов, В.И. Торганчук, Д.Н. Клименко 378

НИЗКОМОДУЛЬНЫЙ ТИТАНОВЫЙ В-СПЛАВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
О.А. Голосова, М.Б. Иванов, Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин, А.А. Зисман..... 379
МОДЕЛЬ БЛОКИРОВКИ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НК СПЛАВАХ Ti-Ni
Д.В. Гундеров 380
ЭВОЛЮЦИЯ ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОЦЕССЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ СПЛАВА V-4Ti-4Cr
И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, А.В. Корзников..... 381
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОТЖИГЕ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe75Cr10B15
В.С. Покатилов, Т.Г. Дмитриева, Н.Б.Дьяконова 382
УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ СТАЛИ Х18Н10Т ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАГРЕВА
В.Ф. Терентьев, С.В. Добаткин, Д.В Просвирнин, О.В. Рыбальченко, Г.И. Рааб..... 383
СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х18Н10Т ПОСЛЕ СДВИГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ИНТЕРВАЛЕ Т=20-500°С
С.В. Добаткин, Р.З. Валиев, Л.М. Капуткина, М.Н. Панкова, О.В. Рыбальченко, М.М. Абрамова 384
МЕХАНИЗМЫ СТАТИЧЕСКОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА Ni-20%Cr, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Н.Р. Дудова, А.Э. Плотникова 385
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТВЕРДОСТИ ОБЪЕМНОГО ЗАТВЕРДЕВШЕГО РАСПЛАВА НИТРИДА ТИТАНА ОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА
А.А. Евдокимов 386
КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ ДЛИННОМЕРНЫЕ ЗАГОТОВКИ ИЗ НАНОПОРОШКОВ НИКЕЛЯ
Е.В. Евстратов 387
ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ
Р.З. Валиев, Н.А. Еникеев, М.Ю. Мурашкин, Г.И. Рааб, И.П. Семенова 388
ОСТАТОЧНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ФАЙНМЕТАХ И ПОПЕРЕЧНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ
Н.В. Ершов, Н.В. Дмитриева, В.И. Федоров, В.А. Лукшина, Ю.П. Черненков, А.П. Потапов 389
МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОМ ТИТАНЕ В ХОДЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ 400°С
С.В. Жеребцов, Е.А. Кудрявцев, С.А. Костюченко, Г.А. Салищев..... 390
ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СОВМЕЩЕННОЙ С ВОЛОЧЕНИЕМ
Е.Г. Пашинская, В.Н. Варюхин, А.В. Завдовеев 391
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХСТАЛЕЙ 10Г2ФТ И 06МБФ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ
Г.Г. Захарова, Е.Г. Астафурова, М.С. Тукеева, Е.В. Найденкин, Г.И. Рааб, С.В. Добаткин 392
МИКРОСТРУКТУРА ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO
Г.М. Зеер, Ю.И. Гордеев, Е.Г. Зеленкова, А.К. Абкарян, А.В. Суровцев 393

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
А.О. Зотова, Е.Л. Матюшева, И.В. Теплухина 394

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ
Е.В. Зрякина 395

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
О.А. Когтенкова, Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, А.А. Мазилкин 396

НОВАЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ТРАНСРОТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ
В.Ю. Колосов 397

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
Н.В. Копцева, И.Л. Яковлева, Ю.Ю. Ефимова, Д.А. Михоленко 398

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ НАГРЕВЕ УГЛЕРОДИСТЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ, СФОРМИРОВАННОЙ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
Н.В. Копцева, И.Л. Яковлева, Ю.Ю. Ефимова, Д.А. Михоленко 399

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ 30Х23К С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ
А. В. Корзников, В.И. Аксенов, И.М. Миляев, Г.Ф. Корзникова 400

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ГЦК МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОХРОННЫХ ОТЖИГОВ
Е.А. Корзникова, И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев 401

СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА $Cu_{80}Zr_{20}$.
А.В. Король, А.Т. Косилов, А.В. Миленин 402

ВЛИЯНИЕ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАРГАНЦЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ
Л.Г. Коршунов, И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе 403

ЛИГАТУРА Al-Ti-C С СУБМИКРОННОЙ И НАНОРАЗМЕРНОЙ ЗАРОДЫШЕОБРАЗУЮЩЕЙ ФАЗОЙ TiC
Э.А. Попова, П.В. Котенков, А.В. Долматов, Э.А. Пастухов 404

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ
Е.А. Кудрявцев, С.В. Жеребцов, Г.А. Салищев 405

ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО СПЛАВА Cu-14%Fe
А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, В.И. Панцирный, Н.Е. Хлебова 406

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ γ´ - ФАЗЫ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ, ЛЕГИРОВАННОМ РЕНИЕМ
В.П. Кузнецов, В.П. Лесников, М.С. Хадыев, И.П. Конакова 407

ФОРМИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА МЕТОДАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ И ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Е.А. Денисова, Л.А. Кузовникова, Р.С. Исхаков, А.А. Лепешев, А.А. Кузовников 408

УПРУГИЕ СВОЙСТВА АУКСЕТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Р.В. Гольдштейн, В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко 409

НЕУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ TiNi С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ПОСЛЕ ТЁПЛОЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

А.И. Лотков, В.Н. Гришков, А.А. Батурин, Д.Ю. Жапова 410

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО СОСТОЯНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВАХ ТИПА $Sm(Co,M)_{5.0-8.5}$

А.А. Лукин 411

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТНО МЯГКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ГАФНИЯ, МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ

В.А. Лукшина, Н.В. Дмитриева, А.П. Потапов 412

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА БОРА В Fe-Ni ИНВАРАХ ПРИ СИЛЬНОЙ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В.А. Шабашов, А.В. Литвинов, К.А. Ляшков Н.В. Катаева, С.И.Новиков, С.Г. Титова 413

СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

С.А. Малахова, И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, А.В. Корзников 414

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КРИОПРОКАТАННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ С МНОГОУРОВНЕВЫМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕМ

С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдиков, М.В.Маркушев 415

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОКАТКЕ СПЛАВА ВТ6

В.Э. Меденцов , В.В. Столяров. 416

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ СТАЛИ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Р.В. Мишнев, В.А. Дудко, Н.Р. Дудова 417

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{64}Co_{21}B_{15}$418

О.А. Баюков, Л.А.Чеканова, И.Л. Морозов 418

ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ АЛЮМИНИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Mg-Si, В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ И ПОСТ-ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ419

М.Ю. Мурашкин, Е.В. Бобрук, А.А. Дубравина, В.У. Казыханов, Р.З. Валиев 419

СТРУКТУРА, ПРОЧНОСТЬ, МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ МОНО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Н.И. Носкова 420

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ МАГНИТОМЯГКИХ СПЛАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ И УРОВНЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Н.Н. Орлова, А.С. Аронин, Г.Е. Абросимова, Е.А. Першина 421

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МАРТЕНСИТНОГО СПЛАВА Cu-13,8%Al-4%Ni

Ф.О. Брага, А.Н. Матлахов , Л.А. Матлахова, Н.А. Палий 422

МЕЗОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
Л.А. Пасечник, А.Г. Широкова, С.П. Яценко 423

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, И.Е. Пермякова..... 424

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОХРОМИСТОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ С 3% КОБАЛЬТА В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ
А.Э. Плотникова, Н.Р. Дудова 425

ПОВЕДЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОСЛЕ ОТЖИГОВ В ИНТЕНСИВНО ДЕФОРМИРОВАННОМ С ТОКОМ СПЛАВЕ TiNi
А.А. Потапова, В.В. Столяров 426

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co
М.Е. Пруцков, И.М. Миляев, Г.Ф. Корзникова, В.С.Юсупов, А.Г. Колмаков, А.И. Миляев, А.В. Корзников 427

КИНЕТИКА ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ (ИПД)
Л.И. Стефанович, В.М. Юрченко, Ю.В. Терехова, А.Н. Артемов, Б.М. Эфрос, В.Н. Варюхин..... 428

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ НАНОСОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Ni2MnGa С МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ
Н.Н. Куранова, Е.Б. Марченкова, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, Л.И. Юрченко, А.В. Королев, Н.И. Коуров..... 429

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ
В.Г. Пушин, Р.З. Валиев, Н.Н. Куранова, Д.В. Гундеров, А.Н. Уксусников, Л.И. Юрченко..... 430

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ПРУТКОВ И ПРОВОЛОКИ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
А.Г. Рааб, М.В. Чукин 431

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ ЗАГОТОВОК С КРУГЛЫМ И КВАДРАТНЫМ СЕЧЕНИЯМИ
П.С. Стёпин, Г.И. Рааб 432

НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ФОРМИРОВАНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ
Г.И. Рааб..... 433

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ БОГАТЫХ Sc И Zr, ВЫДЕЛИВШИХСЯ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА, НА УПРОЧНЕНИЕ СПЛАВОВ Al-Sc-Zr
Л.Л. Рохлин, Н.Р. Бочвар, Н.П. Леонова 434

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОТРАЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Fe-Zr-B ПРИ ОСВЕЩЕНИИ БЕЛЫМ СВЕТОМ
М.В. Рощина, В.А. Ермишкин, Н.А. Минина, Н.Л. Федотова 435

УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ АНОМАЛЬНО ВЫСОКОЙ ОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СПЛАВАХ Ti-Ni с ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ
Е.П. Рыклина, С.Д. Прокошкин, А.Ю. Крейцберг, А.А. Чернавина 436
ПОЛУЧЕНИЕ НИТИНОЛА С НАНОСТРУКТУРОЙ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Б.А. Гончаренко, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т.Заболотный, С.А. Шкурин, Н.С. Гришина, Е.О. Насакина 437
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ
В.Н. Варюхин 438
РАЗВИТИЕ ТЕРМОУПРУГИХ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОв Ni-Fe-Ga
Е.Е. Тимофеева, Е.Ю. Панченко, Ю.И. Чумляков 439
МЕХАНИЗМ НАНОСТРУКТУРИЗАЦИИ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ТИПА 304 ПОСЛЕ ИПД
М.С. Тихонова, Ю.О. Кузьминова, А.Н. Беляков 440
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ, СПЕЧЕННОГО ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ
В.С. Урбанович, Л.В. Судник, Л.В. Маркова, Г.П. Окатова, А.М. Макей, А.В. Копылов, К.И. Янушкевич, P.Klimczyk, L.Jaworska 441
ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
В.А. Харитонов, М.А. Полякова, М.Ю. Усанов 442
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА ПОСЛЕ ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕПЛОЙ ПРОКАТКИ
В.И. Зельдович, Е.В. Шорохов, С.В. Добаткин, Н.Ю. Фролова, А.Э. Хейфец, И.В. Хомская, П.А. Насонов, А.А. Ушаков 443
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ
И.Г. Бродова, А.Н. Петрова, О.А. Плехов, И.Г. Ширинкина, О.Б. Наймарк, В.В. Чудинов 444
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СТАРЕНИЯ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al-Mg-Sc
В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова, Ю.Г. Лопатин, Н.В. Сахаров, А.В. Пискунов, Н.В. Мелехин, В.И. Копылов 445
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Cu-Zr СПЛАВОВ ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ
Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар,С.В. Добаткин 446
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОМЯГКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Fe
Н.И. Носкова, Б.Н. Филиппов, В.В. Шулика, А.П. Потапов 447
ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЕ, СФОРМИРОВАННОЙ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ ТОНКОЛИСТОВЫХ ПЛАСТИН
А.А. Батаев, И.А. Батаев, В.И. Мали, В.Г. Буров, М. Есиков, Д.В. Павлюкова, Т.В. Журавина, Е.Б. Макарова 448
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO2 И РЗЭ
М.Ю. Арсентьев , П.А. Тихонов , М.В. Калинина , Н.С. Андреева 449

ПРИМЕНЕНИЕ СРЕДСТВ DATA MINING ПРИ СОЗДАНИИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЙ
С.В. Абруков 450
МЕТОД ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ СВЕРХСТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ С ОТНЕСЕНИЕМ К ТИПУ РЕШЕТКИ БРАВЕ И ГРУППЕ СИММЕТРИИ
А.В. Дзябченко 451
ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ 12Х1МФ И 25Х1М1Ф С НАНОСТРУКТУРНЫМ ПОКРЫТИЕМ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ И ЗНАКОПЕРЕМЕННОМ ИЗГИБЕ
П.В. Ясний, П.О. Марущак, С.В. Панин, В.П. Сергеев, П.С.Любутин, И.В. Власов, М.А. Полтаранин, А.П. Сорочак, И.В. Коноваленко, Д.Я. Баран 452
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОТРАЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА Fe-Zr-B ПРИ ОСВЕЩЕНИИ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОМ
С.С. Звягина, В.А. Ермишкин, Н.А. Минина, Н.Л. Федотова 453
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЁКЛА СОСТАВОВ xBi_2O_3*(100-x)B_2O_3 (x = 2;20)
О.В. Усович, Л.А. Трусов, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков 454
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОГО ЭЛИНВАРА, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ
С.А. Оглезнева, М.Н.Порталов 455
ФУЛЛЕРЕНЫ В ПОРОШКОВЫХ ДЕФОРМИРОВАННЫХ СТАЛЯХ
В.Н. Анциферов, Л.М. Гревнов, М.Ф. Торсунов 456

СЕКЦИЯ 5 – НАНОКОМПОЗИТЫ 457

ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛОВ
И.В. МЕЛИХОВ 459
ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ НАНОЧАСТИЦАМИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В.И. Костиков, В.Ю. Лопатин, Е.В. Чебрякова 460
ВОДОРОД В НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛАХ
Р.А. Андриевский 461
ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИНВЕРТИРОВАНИЕМ ОПАЛОВОЙ РЕШЕТКИ
Г.А. Емельченко, А.А. Жохов, В.М. Масалов 462
О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТИТАН-УГЛЕРОД
М.Б. Иванов, С.С. Манохин, Д.А. Нечаенко, Ю.Р. Колобов. 463
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ
М.Н. Перельмутер 464
СПОСОБ СОЗДАНИЯ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ
В.И. Костиков, О.Д. Анисимов, В.Ю. Лопатин, Е.В. Чебрякова, Ю.В. Штанкин 465
КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
Б.Н. Дудкин, А.Ю. Бугаева, Г.Г. Зайнуллин 466

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ
В.Е.Ваганов, В.Д.Захаров, В.Д.Бланк 467
МА СВС ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ Cu / ZrO_2
Т.Ф.Григорьева, А.И. Лецко, Т.Л. Талако, С.В. Цыбуля, И.А. Ворсина, А.П.Баринова, А.Ф. Ильющенко, Н.З. Ляхов 468
НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ
С.М. Баринов, В.С. Комлев 469
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ БИОКОМПОЗИТА «УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ ТИТАН – НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ КАЛЬЦИЙ- ФОСФАТНОЕ ПОКРЫТИЕ» ДЛЯ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТОВ
Ю.П. Шаркеев, Е.В.Легостаева, А.Ю.Ерошенко, О.А.Белявская,В.К.Поленичкин, И.А.Хлусов 470
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ (ГИДРОКСИАПАТИТ И КАЛЬЦИТ) В МАТРИЦЕ БИОЦЕЛЛЮЛОЗЫ
Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская, В.В. Клечковская 471
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ
С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Пувадин, С. Пирияон, Т. Мандунг, Н. Сонджайтам, Л.Р. Иванова, В.П. Сергеев, С.В. Шиилько 472
ЛАЗЕРНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ SiCN НА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
В.Н. Демин, Г.Н. Грачев, Т.П.Смирнова, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков 473
ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ АНТИФРИКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ
А.А.Охлопкова, А.Г. Парникова, О.В. Гоголева, А.Л. Федоров, С.В. Васильев 474
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ
Ф.С. Сенатов, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев, В.Д. Данилов, Д.В. Кузнецов 475
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭПОКСИДНО-СИЛОКСАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ
О.А. Шилова, Т.В. Хамова, В.М. Михальчук, Т.Г.Мовчан, Д.Ю. Власов,О.В. Франк-Каменецкая, А.М. Маругин, В.В. Голубков, И.Б. Глебова 476
СОЗДАНИЕ НОВЫХ ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПЕРИОДИЧЕСКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЦЕНТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ
С.О. Климонский, А.С. Слесарев, Ю.Д. Третьяков, J. Li, B. Liang, Y. Liu, P. Zhang, J. Zhou, L. O'Faolain, T.F. Krauss 477
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
И.А. Ворсина, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, С.В. Восмериков, Н.З.Ляхов 478
КОМПОЗИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ МАТРИЦ С УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьяков 479
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ ПОРИСТЫХ 3D НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ
А. Н. Ходан 480
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КОМПОЗИТОВ Na-W-Mn/SiO_2: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА
Г.Д. Нипан, Т.Н. Кольцова, А.С. Локтев, А.Г. Дедов, В.А. Кецко, А.А. Тюняев, Т.Р. Аймалетдинов, И.И. Моисеев 481

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРО-СОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ
Т.В. Антропова, И.А. Дроздова, И.Н. Анфимова, С.В. Лурье 482
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, П.А. Волков, В.В. Архипова, Ю.А. Золотов 483
КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ
М.Ю. Арсентьев, П.А. Тихонов, М.В. Калинина, О.А. Шилова, Н.С.Андреева 484
СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЕЙ VO_X
С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов..... 485
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МФ-4СК/Ag С РАЗЛИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОССТАНОВЛЕННОГО СЕРЕБРА В ТОЛЩЕ МЕМБРАНЫ
В.Д. Буиклиский, А.В. Беспалов 486
МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА - СТРОНЦИЯ
А.В. Васильев..... 487
КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ЗАМЕНЫ СЕРЕБРА В РАЗРЫВНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ
Е.И. Гершман, И.С.Гершман, С.Н. Жевненко, Е.П. Шалунов 488
КОНСТРУИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ
Ю. И. Гордеев, А. К. Абкарян, Г. М. Зеер 489
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ И МАГНИТОРЕЗИСНОГО ЭФФЕКТА В НАНОКОМПОЗИТАХ $Ni_x(MgO)_{100-x}$.
А.А. Гребенников, О.В. Стогней, А.В. Ситников 490
КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ TiC-TiB_2-SiC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОГО СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ
А.П. Лужкова, Д.П. Данилович, С.С. Орданьян 491
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В МЕХАНОКОМПОЗИТАХ И ПОРОШКАХ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ В ПЛАНЕТАРНЫХ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦАХ
К. И. Денисов , И. А. Дитенберг, А. Н. Тюменцев, М. А. Корчагин 492
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{1-X}$
Е.А. Денисова, С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова, Д.А. Великанов, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников 493
ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ТЕРМОРАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА
А.В. Дмитриев 494
ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Fe-Al_2O_3 и Fe-SiO_2 НАНОКОМПОЗИТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
И.А.Ильиных, А.Н. Фалкова,К.О. Чупрунов, В.В. Лёвина, А.А.Новакова 495

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО НАНОКОМПОЗИТА $FeCoZr\text{-}Al_2O_3$

Ю.А. Федотова, А.А.Максименко, Ю.В Касюк., В.Г. Баев 496

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА $Fe\backslash Fe_3GA$ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА

Т.Ю.Киселева, Ю.В.Фатеева, Э.Е.Левин, А.А.Новакова, Т.Ф.Григорьева, А.П.Баринова, Д.В.Брагин 497

ХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТОВ МАТРИЦА/ВКЛЮЧЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВНУТРЕННИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

А.В. Кнотько, А.А. Меледин, М.И. Рулев, К.В. Бархатов, В.И. Путляев..... 498

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ДОБАВОК НАНОКЕРАМИКИ

О.В. Ковалевская 499

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

П.В. Комаров, И.В. Михайлов, Y.-T. Chiu, S.-M. Chen 500

РЕЗОРБИРУЕМАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С СООТНОШЕНИЕМ Ca/P=1

С.А. Корнейчук , Т.В. Сафронова , В.И. Путляев 501

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕР – КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ (УПТФЭ/CdS), ПОКРЫТОГО МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ. ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Ю. Кузнецова, А.В. Макарова, И.Д. Кособудский, С.А. Портнов 502

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

И.Б. Кузьмин 503

ЭФФЕКТ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ

Г.П. Александрова, М.В. Лесничая, Ю.А. Мячин, Б.Г. Сухов 504

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ PD

А.А. Максименко, Е.К. Белоногов, Ф.И. Донцов 505

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА $FeCoZr\text{-}Al_2O_3$ ДЛЯ ДАТЧИКОВ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Ю.А.Федотова, А.А.Максименко, И.А.Свито, Ю.В.Касюк 506

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ НА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti-Zr-C

О.С. Манакова, Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина 507

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГРАНУЛ СОСТАВА $WC_{НАНО}$-МЕ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКИ

Н.В. Митюшина, Е.А. Левашов, С.И. Рупасов, И.Ю. Смуров 508

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СВС В СИСТЕМЕ $Fe\text{-}Al\text{-}ZrO_2^{НАНО}$

Д.О. Московских, В.В. Курбаткина, Н.А. Кочетов 509

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТА С ДОБАВЛЕНИЕМ ZrO_2
А.Г. Колмаков, И.Б. Опарина, П.А. Быков, А.Е. Жирнов, В.И. Антипов..... 510
ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
А.В. Петровская, А.В. Терешенков, Н.А. Чуков, А.П. Кощеев, С.А. Хатипов 511
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
А.А. Семенова, Е.А. Гудилин, А.П. Семенов, Ю.Д. Третьяков 512
СИНТЕЗ И ИСЛЕДОВАНИЕ ДВУХФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
С.В.Столяр, И.Н.Анфимова, Т.В.Антропова, И.А.Дроздова 513
ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ
А.П. Кощеев, П.В. Горохов, А.А. Перов, А.В. Терешенков, С.А. Хатипов 514
ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ TiB_2/TiN, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
В.С. Урбанович, А.В. Копылов, Р.А. Андриевский, Д.И.Сарока, А.А.Шевченок, L.Jaworska, P.Klimczyk, P.Figiel 515
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТЕКСА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФЕНАМИ
И.В. Золотухин, И.М. Голев, А.В. Усков, А.В. Нефедов 516
СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
И.М. Фадин, В.П. Смагин 517
КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА
Я.Ю. Филиппов, Е.С. Климашина, В.И. Путляев 518
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
А.С. Фионов, В.В. Колесов, Г.Ю. Юрков, Е.А. Овченков 519
СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ МЕТАЛЛОВ
Г.А.Фролов, А. А.Климонт..... 520
СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КОНСОЛИДАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ С АЛЮМООКСИДНОЙ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКОЙ
А.А. Гайдаш, О.В. Медведко, А.М. Аронов, В.В. Мухин, В.Ф. Пичугин, М.В. Чайкина, И.В. Шемякина, А.Н. Пель, Э.С. Двилис, Р.С. Баширов, М.Н. Кирьякова, В.А. Батаев 521
БЕТОН, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ФУЛЛЕРЕНОЛАМИ
А.А. Золотарев, С. В. Скачков, А.И. Лушин, В.И. Намазбаев, О.В. Рахимова, К.Н.Семенов, Н.А.Чарыков 522
КОМПОЗИТЫ ФУЛЛЕРЕН-ФУЛЛЕРЕН, ФУЛЛЕРЕН-УГЛЕРОДНАЯ НАНОТРУБКА, ФУЛЛЕРЕН-ГРАФЕН. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРЬЕРОВ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ
Л.Х.Шаймарданова, Е.Ф.Шека 523
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЙ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Fe-Co-Cu-WC
Л.В. Токова, В.В.Курбаткина, А.А.Зайцев 524

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОГО НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИЛАПАТИТ/ЖЕЛАТИН
Н.Н. Волковняк , М.Б. Иванов, Е.А. Гребцова 525

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ SnO_2 ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВОДОРОДА
Р.Г. Павелко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов 526

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРОМАГНЕТИКОВ
А.А.Паньков 527

НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $NaNO_2$ В СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ MCM-41
Е.В. Стукова, С.В. Барышников, Е.В.Чарная, D. Michel, C. Tien 528

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПРОВОДОВ И ОБМОТОК С ДОБАВКАМИ ВЫСОКОТЕПЛОЕМКИХ ПОРОШКОВ
Д.И. Шутова, В.Е. Кейлин, И.А. Ковалев, С.Л. Круглов, А.К. Шиков, А.Е., Воробьева, Л.В. Потанина, Н.И. Салунин 529

ТЕЗИСЫ ДЛЯ КРУГЛЫХ СТОЛОВ 531

НОРМАТИВНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
Е.А Левашов, М.И Петржик, М.Я.Тюрина, Н.С. Козлова 533

ПРОБЛЕМЫ ИНФОРМАЦИИ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ
Р.А. Андриевский 534

НАНОРИСКИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ
А.В. Панфилова, И.Б. Кузьмин 535

МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ ПО МЕТРОЛОГИИ И ДИАГНОСТИКЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ (1D, 2D И 3D) МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГРАЖДАНСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ
Л.С. Раткин 536

ИННОВАЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ: ФОРМИРОВАНИЕ РЕПОЗИТОРИЯ ПО МЕТОДАМ ИЗУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ОПЕРАТИВНЫМ ДОСТУПОМ В РАСПРЕДЕЛЕННОЙ СЕТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ И ОПТИМИЗАЦИЕЙ ОТВЕТА НА ЗАПРОС
Л.С. Раткин 537

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИКИ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ НА ПРИМЕРЕ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ СИСТЕМ МОНИТОРИНГА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА НАНОИНДУСТРИАЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ
Л.С. Раткин 538