УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, НАНОСТРУКТУРЫ, МАТЕРИАЛЫ

VII СТАВЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, НАНОСТРУКТУРЫ, МАТЕРИАЛЫ

VII СТАВЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Труды Всероссийской научно-технической конференции
с международным участием

22–23 октября 2015 года

Красноярск, 2015

УДК 539.21(06)+621.762(042.3)
У 35

У35 Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VII Ставеровские чтения: труды научно-технической конференции с международным участием. 22–23 октября 2015 года, Красноярск / под ред. А.И. Лямкина и В.Е. Редькина. – Красноярск: БИК СФУ, 2015. – С. 156.
ISBN 978-5-7638-3334-8

Представлены результаты научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области получения, исследования и применения ультрадисперсных порошков, наноструктур и тонких пленок в перспективных материалах машиностроения, радиоэлектроники, микротехники, в биологии, медицине, строительных материалах и нанотехнологиях. Часть докладов является логическим продолжением исследований, результаты которых опубликованы в трудах конференций, проведенных в 1996, 1999, 2003, 2006, 2009, 2012 гг., посвященных памяти профессора А.М. Ставера.

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

У35 Ultrafine powders, nano-structures and substances: production, properties and applications. V Staver's Readings: Research and Engineering Conference with international participation. 2015 22-23, Krasnoyarsk / Edited by A.I. Lyamkin and V.E. Redkin – Krasnoyarsk, SibFU, 2015. – 156 p.
ISBN 978-5-7638-3334-8

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

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

УДК 539.21(06)+621.762(042.3)

Издается в авторской редакции

ISBN 978-5-7638-3334-8

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

Сибирский федеральный университет
Красноярский научный центр СО РАН

ПОДДЕРЖИВАЮЩИЕ ОРГАНИЗАЦИИ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. акад. Л. В. КИРЕНСКОГО СО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН

ИНСТИТУТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СО РАН

ИНСТИТУТ БИОФИЗИКИ СО РАН

О Р Г К О М И Т Е Т

Ваганов Е.А. (сопредседатель), Верховец С.В., Шабанов В.Ф. (сопредседатель), Богданов Р.В., Ильин А.П., Волков Н.В., Лепешев А.А., Лямкин А.И. (зам. председателя), Кулагин В.А., Редькин В.Е. (зам. председателя) Петров Е.А., Подлесный С.А., Сакович Г.В., Титов В.М., Чиганова Г.А.

П Р О Г Р А М М Н Ы Й К О М И Т Е Т

Бабушкин А.Ю., Исаков В.П., Мейлах А.Г., Патрин Г.С., Патрушева Т.Н., Полубояров В.А., Прибытков Г.А., Юзова В.А.

Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» проходит в седьмой раз. Профессор А.М. Ставер, именем которого она названа, работал и в Красноярском научном центре, и в КГТУ на протяжении почти 15 лет. Он занимался вопросами синтеза, исследованием свойств и поиском областей применения синтетических детонационных наноалмазов, а также подготовкой кадров для перспективных технологий. Нанотехнологии являются наиболее перспективными направлениями науки, технологий и индустрии, которые способны формировать базу современной экономики России. Это случай, когда мы не ищем импортозамещения, а наоборот, сами задаем вектор направления, поэтому развитие в стране в целом и в Сибири в частности наноиндустрии – важная задача государственной инновационной политики. Наноматериалы – результат высоких технологий, позволяющий Значительно улучшить характеристики существующих материалов и синтезировать новые с заданными свойствами. Они находят применение от косметики до космоса.

Тематика конференции за годы ее существования заметно расширилась. Формат чтений подразумевает тесную связь маститых ученых, набирающих опыт аспирантов и начинающих исследователей из числа магистров и бакалавров. Союз образования и науки в промышленном регионе – основа положительных перемен.

ОРГКОМИТЕТ

Раздел 1
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОПОРОШКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ПЕРОКСОТИТАНОВОГО КОМПЛЕКСА

О.И. Медведева, Е.М. Баян, Т.Г. Лупейко, Л.Е. Пустовая
Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, e-mail: ekbayan@sfedu.ru
Донской государственный университет, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

В настоящее время фотокатализ считается одним из наиболее перспективных методов очистки воды, так как позволяет разлагать в мягких условиях многие органические загрязнители, в том числе и стойкие. Среди оксидных материалов одним из наиболее эффективных фотокатализаторов для очистки от ксенобиотиков органического происхождения и дезинфекции является диоксид титана. Кроме того, TiO_2 химически устойчив, практически не токсичен, имеет относительно низкую стоимость. Каталитические свойства диоксида титана зависят от его кристаллической модификации: анатаз проявляет более высокую фотокаталитическую активность (ФКА), чем рутил. Кроме того, частицы TiO_2 с размером менее 50 нм обладают наибольшей ФКА, что объясняется увеличением активной площади поверхности оксида [1–3].

Основными путями совершенствования синтеза фотокаталитических материалов на основе диоксида титана являются:

- получение наноразмерного вещества с развитой поверхностью,
- легирование материала с целью смещения области поглощения в область видимого диапазона солнечного спектра.

В настоящем сообщении приведены результаты по получению наноразмерных материалов, синтезированных из пероксотитанового комплекса и обладающих высокой фотокаталитической активностью.

I. Синтез материалов диоксида титана

В качестве исходного соединения титана брали четыреххлористый титан (хч). Для приготовления растворов использовали раствор аммиака, 25%-ный (чда), водный раствор H_2O_2 (хч), дистиллированную воду. На первом этапе получали раствор титанилхлорида с содержанием $[Ti^{4+}]$ = 0,1 М при низких температурах (до 5 ^{0}C). Аморфный гель гидроксида титана получали путем усиления гидролиза водного раствора титанилхлорида. При добавлении раствора пероксида водорода получали пероксотитановый комплекс.

Для титана и его аналогов характерны комплексные соединения, в которых в качестве лиганда выступает ион пероксида O_2^{2-} [4]. Так, при добавлении пероксида водорода к растворам солей титанила образуются различные пероксокомплексы, имеющие характерную окраску:

$$[TiO(H_2O)_5]^{2+} + H_2O_2 = [Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O$$

Интенсивность цвета раствора зависит от кислотности среды: сильнокислые растворы окрашены в оранжево-красный цвет, слабокислые и нейтральные – в желтый.

Раствор пероксотитанового комплекса устойчив в окружающей среде более 10 суток. В первые часы после синтеза происходит разложение избытка пероксида водорода. Нагревание и выдерживание раствора пероксотитанового комплекса при 100 ºС в течение 6 часов приводит к образованию желтого устойчивого геля. Термическую обработку полученного геля проводили при 500 и 600 °С 120 мин.

Для сравнения синтезировали материалы диоксида титана без стадии образования пероксотитанового комплекса.

II. Методы исследования

Для термического и термогравиметрического анализа образцов использовали прибор синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДСК STA 449 ^{0}C/4 G JupiterJupted (Германия). Нагрев проводился в воздухе до 1000 ^{0}C со скоростью 10 град/мин.

Фазовый состав полученных образцов изучен с использованием порошкового дифрактометра ARLX'TRA, Thermo ARL (Швейцария) на CuK_α-излучении. Качественный анализ фазового состава выполнен с использованием баз данных (картотеки) PDF-2 и программы PCPDFWIN. Области когерентного рассеяния рассчитывали по уширению линий рентгеновских лучей в соответствии с уравнением Debye-Scherrer: $d = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta)$, где λ = 0,1540562 нм – длина рентгеновской волны; k – фактор формы, равный для сферических частиц 0,9; β – полная ширина на половине максимума дифракции (101) для анатаза, θ – угол дифракции.

Морфологические характеристики материалов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ (микроскоп TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN).

Фотокаталитическая активность полученных образцов была изучена на модельной реакции фотодеградации органического красителя катионного типа метиленового синего (МС) в водных суспензиях диоксида титана под действием УФ-излучения.

Остаточную концентрацию метиленового синего определяли спектрофотометрически на спектрофотометре ЮНИКО 1201.

III. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы материалов диоксида титана, полученных осаждением (1, 2) и из пероксотитанового комплекса при соотношении $Ti:H_2O_2$ = 1:2 (3, 4) и прокаленных при 500 ^{o}C (3), 600 ^{o}C (2, 4), представлены на рис. 1. Показано, что непрокаленный образец рентгеноаморфный (материал 1), в остальных случаях образуется анатазная модификация диоксида титана. Пиков фаз рутила или брукита не наблюдались, что указывает на высокую чистоту продуктов.

Для материалов, синтезированных с использованием большого избытка пероксида водорода, при из сильнокислых водных растворов получаются материалы, содержащие преимущественно рутил.

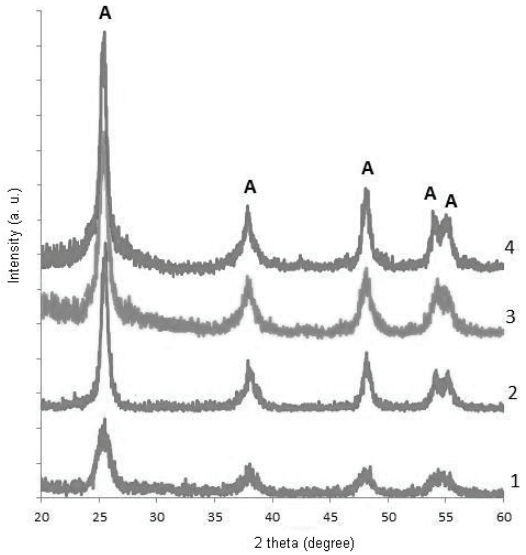


Рис. 1. Рентгенограммы материалов диоксида титана, полученных осаждением (1, 2) и из пероксотитанового комплекса (3, 4) и прокаленных при 500 °С (3), 600 °С (2,4)

Средние размеры кристаллита полученных материалов, вычисленные по уравнению Debye-Scherrer, составляют 22, 14, 22 нм для материалов 2, 3 и 4 соответственно. Таким образом, размер кристаллитов увеличивается при повышении температуры термической обработки материалов.

Размер и морфология продуктов были далее проанализированы просвечивающей электронной микроскопией. Показано, что для материалов, синтезированных из пероксотитанового комплекса, характерна форма частиц, близкая к сферической со средним размером 15–20 нм (рис. 2).

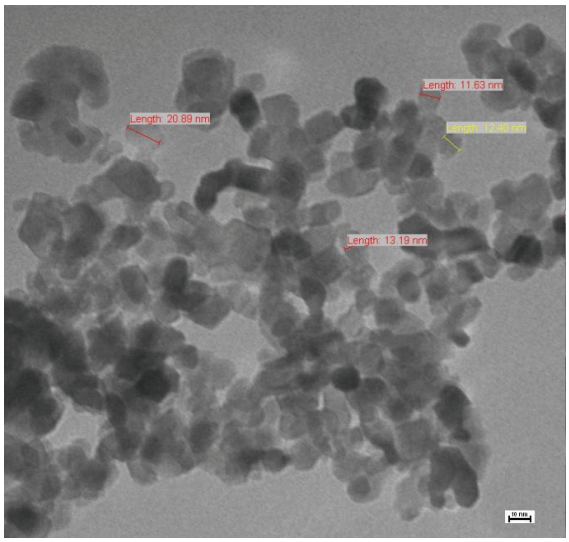


Рис. 2. Изображение ПЭМ материала 4, полученного из пероксотитанового комплекса

IV. Фотокаталитические свойства синтезированных материалов

На рис. 3 показана фотодеградация метиленового синего на синтезированных материалах. Отмечено, что материал 4, полученный из пероксотитанового комплекса и прокаленный при 600 °С, обладает фотокаталитической активностью, превышающей ФКА коммерческого образца Degussa P25, который представляет собой смесь двух фаз TiO_2: анатаз и рутила. Материал 1 не обладает ФКА.

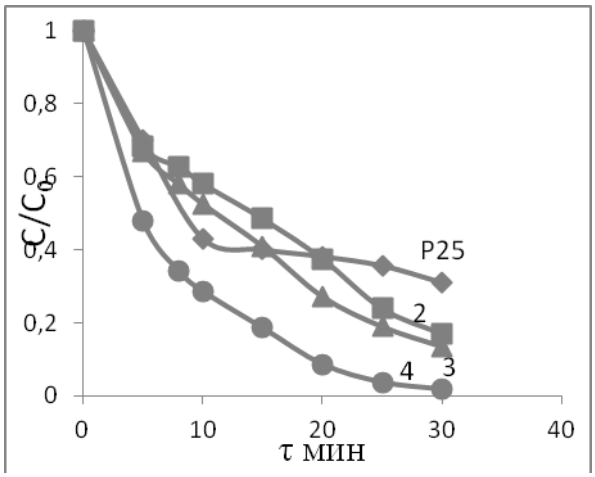


Рис. 3. Фотодеградация МС на материалах, полученных осаждением (2) и из пероксотитанового комплекса (3, 4) и прокаленных при 500 °С (3), 600 °С (2, 4). P25 – коммерческий катализатор

Также установлено, что фотокаталитическая активность материала 4, прокаленного при 600 °С, выше, чем ФКА материала 3 с термической обработкой при 500 °С, что связано с уменьшением аморфной и увеличением анатазной модификации.

Синтезированные из пероксотитанового комплекса наноразмерные материалы на основе TiO_2 обладают высокой ФКА, что позволяет рекомендовать их в качестве эффективных катализаторов для очистки воды от органических загрязнителей.

Литература

1. Wee-JunOng, Lling-Lling Tan, Siang-Piao Chai, Siek-Ting Yong, Abdul Rahman Mohamed // Nanoscale. – 2014. – № 6. – P. 1946–2008.

2. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras, P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K., Entezari M.H., Dionysiou D.D. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 125. – P. 331–349.

3. Исмагилов З.Р. Цикоза Л.Т., Шикина Н.В. и др. // Успехи химии. – 2009. – № 9. – С. 942–953.

4. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. М.: Академия. – 2007. – Т. 3. – 352 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Pd-Au И Pd-Pt НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Р.В. Борисов, О.В. Белоусов, А.М. Жижаев
Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50/24,
e-mail: roma_boris@list.ru

Одним из ключевых направлений развития современного материаловедения является создание функциональных наноматериалов на основе благородных металлов (БМ), области применения которых энергично расширяются благодаря усилиям многочисленных групп исследователей. Большинство процессов с участием металлов платиновой группы и их соединений отличаются кинетической заторможенностью, однако, как правило, могут быть достаточно легко реализованы в автоклавных условиях [1; 2]. При всех преимуществах проведения гетерогенных процессов в гидротермальных условиях в закрытых системах связанные с этой тематикой вопросы в настоящее время можно отнести к недостаточно изученным. Реализация гидротермального синтеза в автоклавных условиях позволяет целенаправленно варьировать такие функционально значимые параметры, как морфология и размер частиц, а также их состав, что особенно важно в случае композиционных материалов [3].

В настоящем сообщении приведены результаты по получению наноразмерных биметаллических фаз на углеродных носителях в гидротермальных условиях.

Все вещества, используемые в работе, имели квалификации не ниже «х.ч.». Эксперименты проводили в лабораторных кварцевых и фторопластовых автоклавах при температурах до 170 °С по методикам, детально описанным в [4]. Концентрации элементов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США). Микроскопические исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах TM-3000 и S5500 (Hitachi, Япония), укомплектованных рентгеноспектральным анализатором. Удельную поверхность и объем пор определяли газовой адсорбцией азота на анализаторе ASAP-2420 (Micromeritics, США) при 77 К, используя модель BET.

Результаты и обсуждение

Ранее [5] нами было показано, что при температурах от 170°С в щелочных средах в автоклавах водные растворы аминокомплексов металлов платиновой группы разлагаются до наноразмерных порошков. Данный подход был успешно применен для получения наночастиц палладия и платины с содержанием 0,1–10 % масс. Металла на углеродных носителях с различными текстурными характеристиками [5; 6]. Сканирующей электронной микроскопией показано, что распределение частиц равномерно, и произведена оценка их размеров. Установлено, что в солянокислых и щелочных средах при повышенных температурах значимого изменения текстурных характеристик углеродных материалов не происходит.

В настоящей работе исследованы особенности взаимодействия исходных углеродных материалов и с нанесенным на них металлическим палладием (таблица) с солянокислыми растворами $HauCl_4$ и H_2PtCl_6 при повышенных температурах.

Таблица

Характеристики исходных материалов

Материал	% Pd (мас.)	$S_{пов-ти}$, м^2/г	Объем пор, см^3/г	Средний диаметр пор, нм
№ 1	0	152	0,27	6,9
№ 2	8,3	144	0,26	6,9
№ 3	5,8	146	0,26	6,9
№ 4	0,9	353	0,68	6,9

При взаимодействии солянокислого раствора $HAuCl_4$ (C_{Au} = 1,0 ммоль/л) с углеродным материалом №1 в автоклавных условиях при 110 °С в течение 4 часов концентрация золота в растворе уменьшилась в 1,8 раза. Данный процесс может быть обусловлен восстановлением золота на углеродном носителе. Действительно, по результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) на поверхности носителя присутствуют металлические частицы золота, причем наряду с небольшими (50–200 нм) частицами неправильной формы встречаются симметричные структуры с размерами порядка 1 мкм.

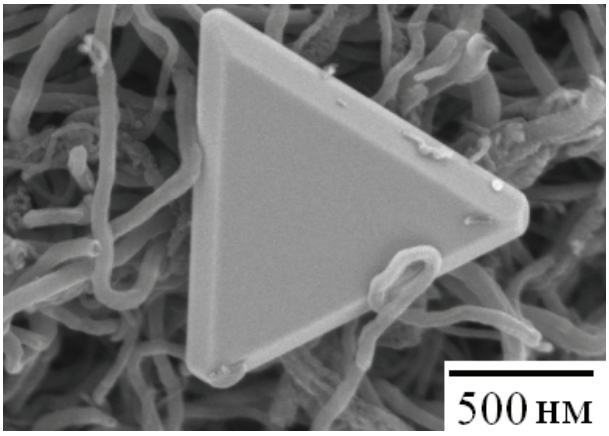


Рис.1.Электронно-микроскопическое изображение частицы золота на углеродном носителе

Взаимодействие палладия с солянокислым раствором золота (III) при повышенных температурах [3] суммарно можно описать уравнением:

$$2HAuCl_4 + 3Pd + 4HCl \rightarrow 2Au + 3H_2PdCl_4 \quad (1)$$

В экспериментах палладий был взят в избытке от стехиометрии. Наряду с процессом (1) происходит растворение металлического палладия вследствие его окисления кислородом (2), содержащимся как в газовой фазе автоклава, так и хемосорбированным на поверхности образца. Поэтому, чтобы минимизировать растворение палладия за счет кислорода воздуха, эксперименты проводили в атмосфере аргона:

$$2Pd + O_2 + 8HCl \rightarrow 2H_2PdCl_4 + 2H_2O. \qquad (2)$$

Взаимодействие образца №2 с раствором $HAuCl_4$ (C_{Au} = 1,0 ммоль/л) при 110°С в течение 4 часов приводит к количественному восстановлению золота. При этом в раствор перешло 30% металлического палладия. На основании концентраций металлов в растворе после эксперимента был установлен состав композита Pd-Au-C (2,0 % масс. Au, 5,8 % масс. Pd). Электронно-микроскопические исследования данного образца показали, что вокруг нитевидных образований углеродного материала формируются полые сферы, которые состоят согласно рентгеноспектральному анализу из палладия (0) и золота (0) (рис. 2).

При увеличении концентрации золота (III) в исходном растворе до 4 ммоль/л (стехиометрическое соотношение) при 110°С в течение 4 часов происходит количественное его восстановление, которое сопровождается почти полным растворением палладия (0).

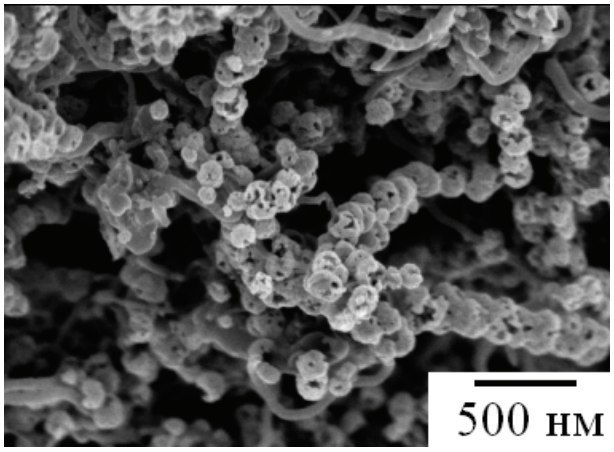


Рис.2.Электронно-микроскопическое изображение частиц золота (2 % масс.) и палладия (5,8 % мас.) на углеродном носителе

Взаимодействием при 130 °С в течение 4 часов материала № 4 (таблица, гранулированный углеродный материал) с раствором $HAuCl_4$ (C_{Au} = 0,25 ммоль/л) получен композитный материал Pd-Au-C с содержанием золота 0,2% масс, а палладия 0,5 % масс. На рисунке 3 приведены электронная микрофотография образца и результаты рентгеноспектрального анализа.

Использование металлического палладия (0) в качестве восстановителя возможно не только в случае $HAuCl_4$, но и для солянокислых растворов платины (II) и (IV). В работе [7] изучены механизмы взаимодействия палладиевой черни с $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ при температуре 130 °С и показано, что продуктом такого взаимодействия являются твердые растворы палладий-платина.

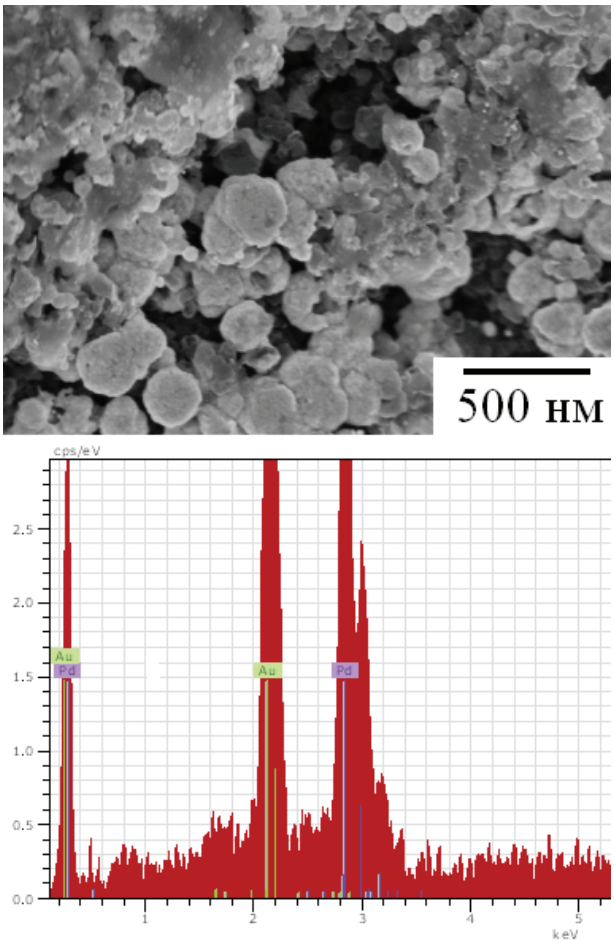


Рис. 3.Электронно-микроскопическое изображение частиц золота (0,2 % мас.) и палладия (0,5 % мас.) на углеродном носителе и и энергодисперсионный рентгеновский спектр

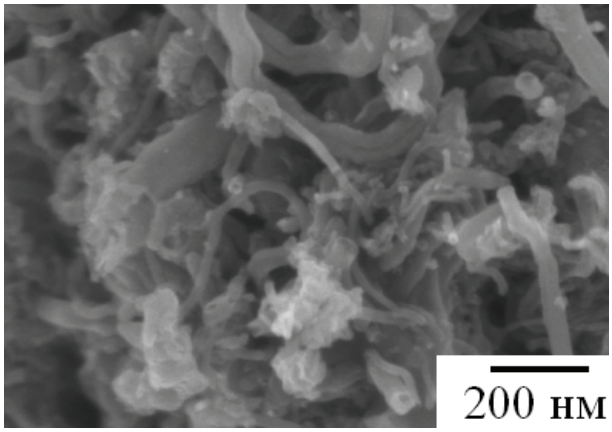


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение частиц палладия (1,2 % мас.) и платины (0,6 % мас.) на углеродном носителе

При взаимодействии материала № 3 с растворами H_2PtCl_6 (C_{Pt} = 0,1 ÷ 1,7 ммоль/л) при 130 °С в течение 1÷4 часов без удаления кислорода воздуха происходит растворение до 80 % металлического палладия, вероятно, за счет протекания процесса (2). Глубина

восстановления платины (IV) по суммарному уравнению:

$$H_2PtCl_6 + 2Pd + 2HCl \rightarrow Pt + 2H_2PdCl_4 \quad (3)$$

достигает 25 % при времени взаимодействия 4 часа. Данным способом были получены материалы Pt–Pd–C с содержанием палладия до 1,5 % масс, а платины 0,4–0,6 %. На рисунке 4 показан фрагмент микрофотографии композита Pt–Pd–C.

Таким образом, в результате взаимодействия палладий-углеродного материала с солянокислыми растворами золота (III) и платины (IV) в гидротермальных условиях образуются биметаллические частицы Pd–Au и Pd–Pt. Изменяя соотношение металлов в твердой фазе и растворе, продолжительность процесса и температуру, можно получать частицы в широком диапазоне состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-03-31075 мол_а

Литература

1. Коваленко Н.Л., Рогин Н.Я., Мальчиков Г.Д. // Координационная химия. – 1985. – Т. 11, № 9. – С.1276–1280.

2. Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Fesik E.F., Malchikov G.D. // Russ. J. General Chemistry. – 2008. – Т. 78, № 11. – P. 1997–1999.

3. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V. et al. // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, № 18. – P.11697–11703.

4. Belousov O.V., Sirotina A.V., Belousova N.V. et. al. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2014. – № 2. – P. 138–145.

5. Борисов Р.В., Белоусов О.В. // Журнал Сиб. федер. ун-та. Химия. – 2014. – Т. 7, № 3. – С. 331–339.

6. Борисов Р.В., Белоусов О.В. // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – Т. 3, вып. 59. – № 3. – С. 174–177.

7. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 7. – С. 1074–1077.

ГИБРИДНЫЙ ПРОЗРАЧНЫЙ ИК НАГРЕВАТЕЛЬ

А.С. Воронин[1,2], Ф.С. Иванченко[1], М.М. Симунин[3],
Ю.В. Фадеев, А.В. Шиверский[1], С.В. Хартов[2]
[1]Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: a.voronin1988@mail.ru
[2]Красноярский научный центр СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50.
[3]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, 5

Прозрачные ИК нагреватели находят свое применение в практически важной области антиобледенительных покрытий, применяемых в гражданской и военной авиации, а также в системах «умный дом» [1]. Перспективным решением для создания прозрачных нагревателей является использование в качестве токонесущей системы пленок микро- и нанопроводников. Данный тип ИК нагревателей позволяет сочетать высокую оптическую прозрачность и низкое энергопотребление, что выглядит перспективно в контексте создания электрообогреваемых окон. В ряде работ показана возможность реализации ИК нагревателей на основе пленок серебряных нанопроволок и литографических микросеток [2]. Однако предложенные методы достаточно дороги и сложномасштабируемы, что препятствует появлению промышленных гибких прозрачных ИК нагревателей на основе пленок микро и нанопроводников.

В работе предложена методика формирования стабильных гибридных прозрачных покрытий на основе композиции оксид графена (ОГ)/непериодическая медная сетка, пригодных для использования в качестве прозрачных нагревателей. Медное микросетчатое покрытие формируется посредством вакуумного напыления меди на самоорганизованный шаблон, получаемый за счет квазипериодического растрескивания пленки кремнезема в процессе высыхания. В работе [3] было показано, что в процессе высыхания коллоидного раствора формируется квазиупорядоченная система трещин. Причиной растрескивания пленки коллоидного раствора является развитие механических деформаций в результате его сжатия при высыхании с одной стороны, и прочной адгезии к подложке – с другой.

Для формирования шаблона использовался золь кремнезема. Для получения золя в одной пробирке смешивалось 3 мл тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ и 1,5 мл этанола, во второй к 1,5 мл воды приливался 0,01 мл HCl. Затем содержимое пробирок сливалось вместе и интенсивно перемешивалось. Полученный золь имел pH-2. Золь наносился на стеклянные подложки площадью 25 см^2 при помощи стержня Мейера. Расчетная толщина формируемой жидкой пленки составляла 36,6 мкм. После нанесения прекурсора пленки высушивались на воздухе в течение 15 минут при относительной влажности 35–40 %, что обеспечивало полное растрескивание пленки геля. Морфология самоорганизованного шаблона сильно зависит от толщины слоя и pH первоначального золя. Полученные шаблоны имели среднее значение кластера 43,3±15,5 мкм (рис. 1, *в*) и среднюю ширину трещины 2,3±0,6 мкм.

На шаблоны магнетронным методом напылялись слои меди при помощи установки «Caroline D15» (ЭСТО – Вакуум, Россия). После напыления металла производится процесс удаления кремнеземных кластеров липкой лентой. На последнем этапе производится формирование пленки оксида графена на поверхности микросетки посредством spray- метода. Для формирования защитной пленки на металлических сетчатых покрытиях использовался 1,5 % водный раствор ОГ («Акко Лаб», Россия). Коллоидный раствор ОГ наносился при помощи spray-метода на стеклянные подложки со сформированной на них медной микросеткой, концентрация дисперсии составила 0,01 мл/см^2. После нанесения система сушилась на воздухе при 70 °C с целью удаления воды и формирования более плотной защитной пленки. Морфология медной сетки покрытой пленкой ОГ показана на рис. 2, *а*.

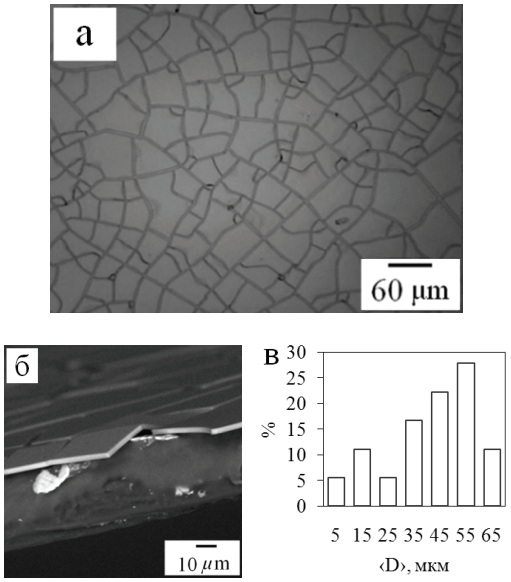


Рис. 1. Характеризация кремнеземного шаблона: а – морфология шаблона; б – скол шаблона; в – распределение кластеров по размеру

Временная стабильность микросетчатых прозрачных электродов в условиях атмосферного воздуха зависит от толщины и природы металлического слоя. Когда в качестве материала микросетки выступает медь (толщина 100 нм), электрод был подвержен временной деградации: в течение 30 дней сопротивление увеличивалось на 36 % за счет окисления атмосферным кислородом. Медная микросетка, защищенная пленкой оксида графена, оставалась стабильной в течение всего времени

наблюдения (рис. 3, *б*). На рис. 3, *в* показана стабильность покрытий при выдержке покрытий при температуре 100 °С в течение суток, покрытие на основе незащищенной медной сетки в процессе испытания увеличило свое сопротивление с 21,3 до 32,2 кОм/□, что привело к полной потере функциональности. Гибридное покрытие с защитной пленкой оксида графена в течение суток при 100 °С увеличило своё сопротивление на 7,6 % с 21,7 до 23,3 Ом/□. Небольшая деградация покрытия защитной пленкой оксида графена вероятнее всего связана с наличием некоторого количества открытых дорожек микросетки, которые в процессе нагрева окисляются, исключая некоторые траектории протекания тока.

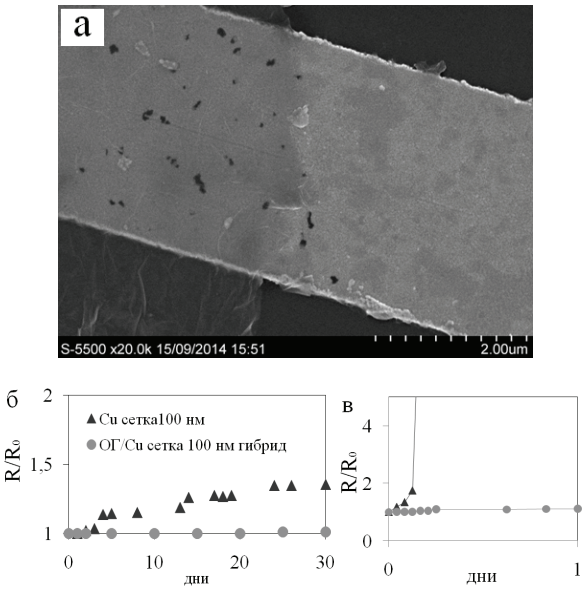


Рис. 2. а – морфология пленки ОГ на медной сетке; б – стабильность покрытий в условиях атмосферного воздуха; в – стабильность покрытий в условиях эксплуатации

В качестве прозрачного нагревательного элемента исследовалась система пленка ОГ/медная микросетка (100 нм), поверхностное сопротивление исследуемого покрытия составило 25,3 Ом/□, а оптическая прозрачность системы композитное покрытие/стекло составило 77,5%.

Для изучения параметров прозрачного ИК нагревателя через образец пропускался электрический ток, нагревая его. Термограммы измерялись при помощи тепловизора марки Testo 875-2.

Термограмма (рис. 3, *а*) демонстрирует нагрев высокой однородности по всей площади исследуемого покрытия, в некоторых областях имеется незначительный разброс в 2–3 °С, что вероятнее всего связано с флуктуациями поверхностного сопротивления покрытия.

Скорость нагрева покрытия обусловлена тепловыми параметрами подложки и материала покрытия, выход на плато у покрытия составляет 120–150 секунд. При приложении напряжения 15 В удельная мощность, рассеиваемая на системе, была равна 0,45 Вт/см^2, в результате чего покрытие нагревалось до температуры 100 °С (рис. 3, *б*). И продолжало функционировать в течение суток без видимой деградации. В целом стоит отметить, что созданные покрытия способны стабильно работать до температуры порядка 130 °С, дальнейшее повышение температуры ведет к термической деградации пленки оксид графена.

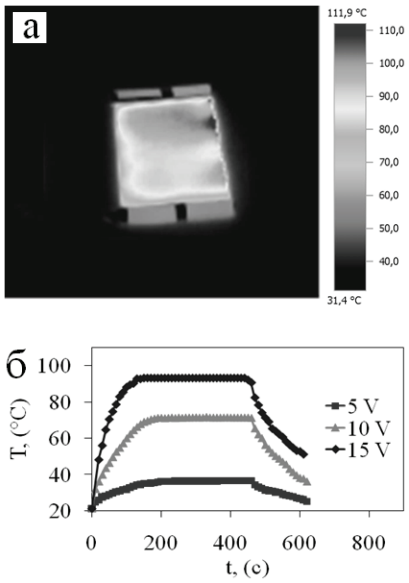


Рис. 3. Параметры гибридного ИК нагревателя: а –термограмма покрытия; б – температурные профили покрытия

Таким образом, в ходе работ были получены гибридные прозрачные проводящие покрытия на основе композиции ОГ/медная сетка характеризующиеся высокой термической стабильностью. На основе покрытия реализован прототип прозрачного ИК нагревателя, функционирующего без деградации вплоть до 130 °С.

Литература

1. Kang J., Kim H., Kim K. S., Lee S.-K. et al. // Nano Lett. – 2011. – V. 11, № 12. – P. 5154–5158.

2. Kim T.Y., Kim Y. W., Lee H. S., Kim H. et al. // Adv. Funct. Mater. – 2013. – V. 23. – P. 1250–1255.

3. Яхно Т.А., Яхно В.Г. // Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 133–141.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Al_2O_3 – TiC – ZrO_2 ИЗ НАНОПОРОШКОВ

Григорьев М.В[1,2], Котельников Н.Л.[3], Буякова С.П.[1,2,3], Кульков С.Н.[1,2,3]
[1]Федеральное государственное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
MVGrigoriev@yandex.ru

Актуальной проблемой на сегодняшний день в области развития технологий машиностроения является разработка керамических композиционных материалов нового класса, обладающих высокой твердостью, химической инертностью способных выдерживать длительное воздействие агрессивных сред, высокого давления, ударных нагрузок и температур, с повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью. В частности, при обработке резанием заготовок из высокопрочных закаленных сталей сталкиваются с проблемой возникающих ударных нагрузок на резец, в результате которой срок службы резца значительно сокращается. Использование в данном случае резцов из твердых сплавов невозможно из-за их склонности к разрушению при такого рода воздействии. Одним из перспективных материалов на роль такого режущего инструмента являются керамические композиты.

Керамические композиты Al_2O_3–TiC и Al_2O_3–ZrO_2 широко используются в промышленности [1,2]. Композит Al_2O_3–TiC известен как «черная керамика» и имеет состав 70 % Al_2O_3 и 30 % TiC, благодаря высокому модулю упругости и твердости карбида титана [3] «черная керамика» обладает повышенной твердостью порядка 22ГПа, но недостаточной вязкостью разрушения – не более 4 МПа·м$^{1/2}$ [4]. Добавление до 20% ZrO_2 частично стабилизированного иттрием, обладающего очень высокой вязкостью разрушения 10 МПа·м$^{1/2}$, в матрицу оксида алюминия напротив повышает вязкость разрушения композита, но ухудшает твердость, в данном случае твердость и вязкость разрушения Al_2O_3– ZrO_2 композитов составляют 18 ГПа и 5 МПа·м$^{1/2}$ соответственно [5]. В связи с этим вызывает интерес создание трехкомпонентного композита с добавлением как диоксида циркония, так и карбида титана в матрицу оксида алюминия, что, по-видимому, позволит повысить вязкость разрушения композита при сохранении его высокой твердости.

Цель исследования – исследовать структуру и физико-механические свойства керамического композиционного материала Al_2O_3–ZrO_2–TiC.

В работе использованы нанопорошки оксида алюминия (США) и диоксида циркония (TOSOH, Япония), и субмикронный порошок карбид титана производство Россия.

Получение однородной порошковой композиции достигалось следующим образом: создавали водные суспензии отдельных компонентов, смешивали их друг с другом с помощью магнитной мешалки с последующей обработкой суспензии ультразвуком. Осаждение полученной композиции производили путем флоккуляции частиц из раствора за счет повышения уровня PH, с последующей вакуумной сушкой. В результате были получены композиционные смеси следующих составов:

Состав	Содержание		
	Al_2O_3, %	ZrO_2, %	TiC, %
AZT-1	85	10	5
AZT-2	80	10	10
AZT-3	70	10	20
AZT-4	60	10	30
AZT-5	75	20	5
AZT-6	70	20	10
AZT-7	60	20	20
AZT-8	50	20	30

Керамические композиты были получены методом горячего прессования в среде аргона, при температуре спекания 1500 градусов, давление прессования 50 МПа, и выдержке 10 минут.

Методом рентгеновской дифракции были получены данные о параметрах кристаллического строения и фазовом составе композитов. Методами электронной микроскопии были получены данные о структуре, размере зерен и элементном анализе полученных композитов. Плотность образцов определяли гидростатическим методом. Твердость определяли методом Викерса по формуле (1), прикладываемая нагрузка составляла 5 кг, индентирование проводили не менее 10 раз.

$$Hv = 1{,}854 \cdot F / d^2 , \qquad (1)$$

где F – нагрузка; d – диагональ отпечатка.
Вязкость разрушения определяли по формуле (2).

$$K_{1c} = 0{,}035 \cdot \left(H \cdot a^{1/2}\right) \cdot \left(E\varphi / H\right)^{0,4} \cdot \left(l / a\right)^{-0,5} \qquad (2)$$

где H – твердость; E – модуль; a – половина диагонали отпечатка; l – длина трещины из угла отпечатка; φ – константа.

Наноиндентирование проводили на приборе Нанотвердомер MTS G200, нагрузка составляла 100 мН. По кривой нагрузка / перемещение индентора был рассчитан модуль упругости композитов.

Рентгенофазовый анализ показал, что оксид алюминия в полученных композитах находится в α-модификации (корунд), диоксид циркония находится в двух модификациях кубической и тетрагональной, а карбид титана в кубической сингонии.

Элементный анализ поверхности излома композита 70 % Al_2O_3 – 10 % ZrO_2 – 20 % TiC показал, что зерна белого цвета принадлежат зернам диоксида циркония, о чем свидетельствует распределе-

ние атомов циркония по исследуемой поверхности, из распределения атомов титана видно, что они сконцентрированы в области более крупных белосерых зерен, которые соответствуют зернам карбида титана. Распределение атомов алюминия свидетельствуют о том, что основная масса зерен тёмносерого цвета принадлежит оксиду алюминия.

Методом случайных секущих были получены данные о среднем размере зерен отдельных компонентов, для оксида алюминия он равен 1,5 мкм; диоксида циркония – 0,8 мкм; карбида титана – 2,5 мкм.

Данные об основных механических свойствах композитов представлены в табл. 1. Из которой видно, что лучшее сочетание твердости и трещиностойкости достигается в составах содержащих диоксид циркония 10 %, а не 20 %. При этом оптимальное сочетание свойств достигается в композите AZT-3. Добавление карбида титана более 20 % понижает твердость и трещиностойкость.

Таблица 1

Механические свойства полученных композитов

Состав	Плотность, г/см^3	Относительная плотность	Hv, ГПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$
AZT-1	4,03	0,97	18,6	5,04
AZT-2	4,16	0,99	19,8	5,44
AZT-3	4,26	0,99	21,4	5,68
AZT-4	4,36	0,99	19,3	5,16
AZT-5	4,32	0,99	13,3	5,82
AZT-6	4,35	0,99	17,7	5,44
AZT-7	4,44	0,99	16,0	5,41
AZT-8	4,55	0,99	16,5	5,83

Был проведен сравнительный анализ образцов серии AZT 1-4 на твердость и трещиностойкость в объеме материала (О) и на его поверхности (П). При этом в объеме параметры рассчитывались двумя способами: на супервиккерсе и на нанотвердомере. Результаты приведены в табл. 2.

Из таблицы 2 видно, что механические свойства на поверхности и в объеме композитов отличаются, во всех образцах. Твердость на поверхности меньше чем в объеме, а трещиностойкость, наоборот, выше, такая зависимость наблюдается во всех составах кроме AZT-3. Судя по данным в табл. 2, состав AZT-2 является оптимальным и более стабильным по свойствам как на поверхности, так и в объеме образца.

Таблица 2

Твердость и трещиностойкость на поверхности композитов ($Hv_п$ $K_{1cП}$) и в объеме ($Hv_о$ и $K_{1cО}$)

Состав	Hv, ГПа Виккерс		Нанотвердомер		K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	
	П	О	Hv, ГПа	E, ГПа	П	О
AZT-1	18,6	20,6	24,9	460	5,04	4,42
AZT-2	19,8	21,3	28,3	503	5,44	5,12
AZT-3	21,4	19,0	25,8	502	5,68	4,29
AZT-4	19,3	21,6	27,9	479	5,16	5,08

Столь значительная разница в свойствах на поверхности и в объеме, по-видимому, связана с высокой скоростью нагрева и малым временем выдержки при горячем прессовании образцов, из-за чего может наблюдаться градиент свойств. Так же приповерхностные эффекты могут возникать из-за контакта композита с графитовой пресс-формой, в результате которого может происходить дополнительная стабилизация карбида титана по углероду и карбидизация окислов у поверхности.

Обобщая полученные данные о структуре и механических свойствах композитов, можно сделать следующее заключение: матрица композита, состоящая из микронных зерен оксида алюминия, оптимально упрочняется более крупными и твердыми зернами карбида титана в количестве 10 %, играющие роль крупной преграды на пути движения трещины, для преодоления которой нужно затратить гораздо большее количество энергии. На границах между зернами Al_2O_3 и TiC находятся субмикронные зерна диоксида циркония в тетрагональной сингонии, которые при взаимодействии с распространяющейся трещиной испытывают тетрагонально-моноклинное превращение под действием нагрузки, сопровождающееся увеличением объема, что создает сжимающие напряжения в матрице Al_2O_3, повышая тем самым вязкость разрушения композита в целом, при этом данный механизм работает только при добавлении диоксида циркония до 10 %.

Наилучшее сочетание механических свойств показал состав 80 % Al_2O_3 – 10 % ZrO_2 – 10 % TiC его твердость и вязкость разрушения составили 21,4 ГПа и 5,2 МПа·м$^{1/2}$ соответственно.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МОН, соглашение №14.607.21.0056- RFMEFI60714X0056. Элементный анализ и растровые снимки структуры композитов получены на приборе LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Литература

1. Григорьев М.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошков ZrO_2 и TiC и спеченных на их основе керамик // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №11/12. – С. 20–25.

2. Григорьев М.В., Кульков С.Н. Особенности синтеза керамики на основе порошков Al_2O_3 различной дисперсности // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С.73–75.

3. Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства нестехиометрического порошка карбида титана // Известия вузов. Физика. – 2013. – № 7/2. – С. 206–210.

4. Zhang Y, Wang L, Jiang W, Chen L, Bai G. Microstructure and properties of Al_2O_3–TiC nanocomposites fabricated by SPS from high-energy ball milled reactants. // *J Eur Ceram Soc.* – 2006. – 26:3393–7.

5. Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе ZrO_2–Y_2O_3–Al_2O_3 // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2008. – С. 94–99.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКАРБИДА ТИТАНА

А.К. Гарбузова, В.В. Руднева, Г.В. Галевский
Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42,
e-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Карбид титана TiC – износо- и коррозионностойкий, твердый, химически инертный материал, востребован для изготовления твердых сплавов, металлокерамического инструмента, жаропрочных изделий, защитных покрытий металлов [1]. Новые перспективы применения карбида титана открываются при использовании его в наносостоянии: поверхностное модифицирование сплавов, сверхтвердых материалов и др. [2–4].

Целью работы является создание научных и технологических основ плазмометаллургического синтеза карбида титана и его физико-химическая аттестация, для достижения которой ставились и решались следующие задачи: анализ современного состояния производства и применения карбида титана; определение характеристик трехструйного плазменного реактора; модельно-математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков; прогнозирование основных технологических показателей плазмометаллургического производства карбида титана на основе результатов моделирования и выбор оптимального технологического варианта; реализация плазмометаллургической технологии производства карбида титана, его физико-химическая аттестация и определение технико-экономических показателей.

Для оптимизации параметров плазмометаллургического производства карбида титана выбран методологический подход, описанный в работах [5–10]. По результатам моделирования осуществлен выбор титансодержащего сырья. Из оксидного сырья этим требованиям отвечает TiO_2 марки Р-1, поставляемый в виде порошка крупностью –1 мкм. Однако производимые в настоящее в России порошки Ti марок ПТС, ПТМ, ПТОМ – грубозернистые и этим требованиям не удовлетворяют. Поэтому выбор сделан в пользу поставляемого зарубежными производителями микропорошка Ti марки ПТМк, крупностью менее 5 мкм, в целом доступного, но дорогостоящего.

Технологические исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, что позволило найти зависимости содержания в продуктах синтеза карбида титана и сопутствующих ему примесей от определяющих факторов. При экспериментальном исследовании в обоих случаях реализована полуреплика полного факторного эксперимента 2^{5-1}. Оптимизировалось содержание в продуктах синтеза карбида титана и свободного углерода. Обработка результатов проводилась по схеме с равномерным дублированием опытов. Для исследуемых технологических вариантов получены математические модели, описывающие зависимость содержания карбида титана в продуктах синтеза от основных параметров:

вариант I: $y_1[TiC] = 17{,}3211 + 0{,}0105\cdot T_0 - 0{,}0156\cdot T_{зак} + 0{,}1859\cdot C - 3{,}432\cdot[H_2] - 0{,}4078\cdot Q + 0{,}000004562\cdot T_0\cdot T_{зак} + 0{,}000782\cdot T_0\cdot[H_2] - 0{,}0000567\cdot T_{зак}\cdot C - 0{,}000435\cdot T_{зак}\cdot[H_2] + 0{,}0001353\cdot T_{зак}\cdot Q;$

$y_2[C_{своб}] = -11{,}865 + 0{,}01667\cdot T_0 + 0{,}08736\cdot C + 1{,}4624[H_2] + 0{,}09257\cdot Q - 0{,}00000576\cdot T_0\cdot T_{зак} - 0{,}001273\cdot T_{зак} - 0{,}0000438\cdot T_0\cdot C - 0{,}000294\cdot T_0\cdot[H_2] + 0{,}0000364\cdot T_{зак}\cdot C - 0{,}000053\cdot T_{зак}\cdot Q + 0{,}020853\cdot[H_2]\cdot Q$

вариант II: $y_1[TiC] = -182{,}277 + 0{,}05187\cdot T_0 + 0{,}000927\cdot T_{зак} + 0{,}9428\cdot C - 0{,}4464\cdot[H_2] - 0{,}1208\cdot Q - 0{,}0001878\cdot T_0\cdot C;$

$y_2[C_{своб}] = -13{,}162 + 0{,}01157\cdot T_{зак} + 0{,}01588\cdot C - 0{,}1244\cdot[H_2] + 0{,}00013\cdot Q - 0{,}000001162\cdot T_0\cdot T_{зак} + 0{,}00279\cdot T_0 + 0{,}000057\cdot T_{зак}\cdot[H_2] + 0{,}005707\cdot[H_2]\cdot Q,$

где T_0 – начальная температура плазменного потока, К; $T_{зак}$ – температура закалки продуктов синтеза, К; C – количество углеводорода от стехиометрически необходимого для получения карбида титана, %; $[H_2]$ – концентрации водорода в плазмообразующем газе, % об; Q – количество атомарного азота в плазмообразующем газе от стехиометрически необходимого для образования циановодорода, %.

Содержание в продуктах синтеза карбида титана при использовании в качестве сырья: вариант I – порошка диоксида титана и природного газа; вариант II – порошка титана и природного газа является функцией пяти факторов (количества углеводорода, начальной температуры плазменного потока, температуры закалки продуктов синтеза, количества атомарного азота и концентрации водорода в плазмообразующем газе). Ранжирование факторов дает следующий ряд:

$$C > T_0 > T_{зак} > Q > [H_2]$$

Продукты синтеза представляют собой порошки цвета от серого до черного с удельной поверхностью для варианта I – 29 000–32 000 $м^2$/кг, для варианта II – 33 000–35 000 $м^2$/кг. Оптимальное сочетание технологических факторов для получения материалов с максимальным содержанием карбида титана соответствует следующим условиям: начальной температуре плазмы 5 400 К, стехиометрическому соотношению реагентов, содержании 25% об. водорода в плазмообразующем газе и температуре закалки продуктов синтеза 2 800 К. Полученные порошки содержат: вариант I – TiC – 92,13 %, $C_{своб}$ – 1,31 %, TiO_2 – 6,56 %, $N_{связ}$ – 0,82 %; вариант II – TiC – 93,42 %, $C_{своб}$ – 1,21 %, $Ti_{своб}$ – 5,37 %, $N_{связ}$ – 0,97 %. Содержание карбида титана, как

в первом варианте, так и во втором, превышает 92 %, что при такой дисперсности порошков является практически максимальным и позволяет отказаться от дальнейшей оптимизации процессов.

Комплексная физико-химическая аттестация показала, что нанопорошок карбида титана представлен агрегатами шаровидной формы размером от 150 до 600 нм, образованных сообществом частиц кубической формы достаточно широкого размерного диапазона – от 10 до 60 нм. Ограненная форма частиц карбида титана свидетельствует об образовании их по механизму «пар – кристалл», предположительно при взаимодействии паров титана и циановодорода.

Результаты модельно-математического и экспериментального исследований позволили прогнозировать технологические показатели плазменного производства карбида титана для различного вида титансодержащего сырья и выбрать оптимальный технологический вариант. Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики карбида титана соответствуют следующим: крупность порошка титана, мкм – –5; количество карбидизатора, % от стехиометрического – 120–140; начальная температура плазменного потока, К – н.м. 5 400; температура закалки, К – 2 600÷2 800; выход карбида титана, % масс. – 92; производительность, кг/ч – 3,7; удельная поверхность, $м^2$/кг – 33 000–35 000; размер частиц, нм – 34–36; форма частиц – огранённая, кубическая.

Технология плазмометаллургического синтеза титана реализована в трехструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт в условиях НПФ «Полимет» с использованием в качестве сырья титана и природного газа, содержащего метана до 94 % об. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП–104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-, газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газа, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов.

Расчет экономических показателей выявил, что при объеме производства 26 т карбида титана в год отпускная цена составляет 400 $/кг, что свидетельствует о конкурентоспособности его на мировом рынке наноматериалов.

Литература

1. Кипарисов С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.

2. Галевский Г.В. Некоторые вопросы применения нанофазных порошков тугоплавких соединений в качестве модифицирующих комплексов различного назначения / Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов // СибГИУ. – Новокузнецк, 1999. – Вып. 8. – С. 46–53.

3. Руднева В.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 4. – С. 20–24.

4. Руднева В.В. Особенности электроосаждения и свойства композиционных покрытий с нанокомпонентами / В.В. Руднева, Г.В. Галевский // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 39–43.

5. Ноздрин И.В. Исследование характеристик реактора для плазмометаллургического производства тугоплавких боридов и карбидов / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 8. – С. 27–32.

6. Ноздрин И.В. Термодинамический анализ процессов плазменного синтеза карбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 3–7.

7. Ноздрин И.В. Модельно-математическое исследование условий эффективной переработки хромсодержащего сырья в плазменном реакторе / И.В. Ноздрин, В.В. Руднева, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 2. – С. 13–18.

8. Ноздрин И.В. Синтез и эволюция дисперсности боридов и карбидов ванадия и хрома в условиях плазменного потока / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, Л.С. Ширяева, М.А. Терентьева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2011. – № 10. – С. 12–17.

9. Ноздрин И.В. Плазменный синтез и физико-химическая аттестация нанокарбида хрома / И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, В.В. Руднева // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 12. – С. 3–8.

10. Ширяева Л.С. Исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома / Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов // СибГИУ. – Новокузнецк, 2012. – Вып. 29. – С. 94–101.

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531./2014/К.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИТРИДООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ В ВОЗДУХЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ОКСИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ III – VI ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Л.О. Роот, А.П. Ильин
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: tolbanova@mail.ru

I. Введение

Длительное время считалось, что при сгорании в воздухе порошков металлов образуются только оксиды [1], азоту отводилась роль инертного газа. Позже расчетным путем было показано, что азот может участвовать в горении порошкообразного алюминия в воздухе, но только на промежуточных стадиях [2]. Образующийся нитрид должен отсутствовать в конечных продуктах из-за термодинамически более выгодного процесса окисления алюминия до оксида алюминия [3; 4]. Позже было изучено взаимодействие порошкообразных бора, кремния, лантана, титана, циркония, сплава циаль с компонентами атмосферы при их нагревании в воздухе, в результате чего в продуктах сгорания образовывались соответствующие нитриды [5; 6].

Цель исследования – установление закономерностей нитридообразования при горении в воздухе нанопорошка алюминия с оксидами элементов III–VI групп Периодической системы.

Исследование горения смесей нанопорошка (НП) алюминия с диоксидами титана и циркония показало, что в конечных продуктах сгорания стабилизируются до 40–60 % фаз нитридов [7–9]. Поэтому в работе были выбраны смеси НП алюминия с оксидами элементов III–VI групп Периодической системы: Al_2O_3, B_2O_3, TiO_2, ZrO_2, HfO_2,Nb_2O_5, Ta_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3. Горение смесей нанопорошка алюминия с оксидами элементов III–VI групп сопровождается образованием и стабилизацией нитридов соответствующих элементов.

II. Стадийность горения нанопорошка алюминия и его смесей

Процессы горения НП и грубодисперсных порошков алюминия и их смесей были изучены ранее [4]. Установлено, что в случае образования нитридов процесс протекает в две стадии: сначала происходит выгорание абсорбированного водорода при 800–1 200 ºС (первая стадия), переходящее в высокотемпературное горение при 2 000–2 400 ºС (вторая стадия). Синтез нитридов происходит именно при протекании второй – высокотемпературной – стадии. При этом определяющей выход нитридов является температура при горении: чем выше температура и, соответственно, светимость, тем больше выход нитридов. Такая закономерность получена при введении добавок (9 мас. %) в НП алюминия [10]: добавки НП (железа, молибдена, вольфрама), способствующие росту температуры, повышали выход нитрида алюминия максимально на 14 мас. %. Необходимо отметить, что длительность первой стадии может изменяться от единиц секунд до нескольких минут, в то время как вторая стадия, как правило, протекает с высокой скоростью за 5–20 секунд (без учета времени остывания) [11]. При протекании второй стадии над горящим порошком наблюдается образование светящегося факела из газообразных продуктов горения [12].

III. Механизм нитридообразования при горении нанопорошка алюминия

Наиболее подробно механизм связывания азота воздуха изучен для горения алюминия. Первоначально считалось [11], что на первой стадии процесс окисления алюминия протекает по диффузионному механизму, вследствие достаточно высоких температуры и скорости горения (уравнение 1):

$$2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3,\ \Delta_f H^0 = -1667 \text{ кДж/моль}. \quad (1)$$

Далее происходит разрушение оксидной оболочки на алюминии (при температуре выше 800 ºС), и процесс переходит в газофазный: образуются летучие субоксиды (уравнение 2):

$$4Al_ж + Al_2O_{3г} \leftrightarrows 3Al_2O_г. \quad (2)$$

После этого летучий субоксид алюминия (I) взаимодействует с молекулой азота (уравнение 3):

$$2Al_2O + 2N_2 \leftrightarrows 4AlN + O_2. \quad (3)$$

При этом реакция образования нитрида алюминия даже при прямом взаимодействии алюминия с азотом при 2 000–2 400 ºС является эндотермической, что способствует стабилизации нитрида алюминия в продуктах сгорания.

IV. Закономерности нитридообразования при горении в воздухе смесей нанопорошка алюминия

1. Зависимость выхода нитрида алюминия в продуктах сгорания от массы исходного образца НП алюминия было изучено в [11]. Результаты исследований показали, что с увеличением массы образцов исходного НП алюминия с 0,5 до 15 г, содержание нитрида алюминия в продуктах сгорания увеличивалось на 10–15 мас. %, содержание остаточного алюминия было антибатно содержанию нитрида алюминия. Содержание нитрида алюминия не достигало максимума и имело тенденцию к росту с увеличением массы исходного НП алюминия. Соотношение оксид:нитрид составляло 1:3 в продуктах сгорания в стационарной области и менялось слабо при увеличении массы образцов. Рассчитанная по составу продуктов сгорания степень превращения исходного алюминия в продукты (без учета недогорания) показала, что во всем диапазоне масс образцов алюминий реагировал преимущественно с азотом. Самостоятельная фаза нитрида алюминия в продуктах сгорания являлась основной (по результатам РФА), начиная с массы исходных образцов 1,0 г. Рефлексы фазы оксида алюминия проявлялись на рентгенограммах, но максимальная относительная интенсивность 100-процентного рефлекса не превышала 30 % по отношению к 100-процентному рефлексу нитрида алюминия.

2. Синтез нитридов элементов IV группы побочной подгруппы проводили также сжиганием НП алюминия в смесях с соответствующими оксидами. Выход нитрида титана максимален в продуктах сгорания смесей с содержанием НП алюминия от 35 до 55 мас. % в исходном образце. В то же время максимальный выход нитрида циркония наблюдался для исходной смеси с содержание НП алюминия от 20 до 65 мас. %. Экспериментально установлено, что выход нитрида гафния характерен для смесей, содержащих от 15 до 50 мас. % НП алюминия. Согласно электронной микроскопии в продуктах сгорания смесей также наблюдались нитевидные кристаллы. В то же время исходные размеры частиц оксидов не изменились, но продукты сгорания характеризовались сильным трещинообразованием.

3. Аналогично в условиях горения НП алюминия в смесях с оксидами были синтезированы: NbN, Ta_2N, TaN, Cr_2N и CrN. В то же время экспериментально не были обнаружены нитриды молибдена и вольфрама. В этом случае, вероятно, нитриды образовывались на промежуточных стадиях, но доокислились при охлаждении в воздухе. Образование нитридов хрома является примером сходства его свойств с алюминием.

4. Добавки металлов VI группы Периодической системы и их оксидов оказывают существенное влияние на выход нитрида алюминия. Добавки порошков d-металлов к НП алюминия и прерывание горения их смесей приводили к росту соотношения $AlN:Al_2O_3$ и $AlN:Al_3O_3N$: если в промежуточных продуктах горения НП алюминия оно было равно 2,9:1,0 и 1,6:1,0 соответственно, то для смесей с порошком хрома оно достигало 5,2:1,0 и 4,5:1,0; с НП молибдена – 5,5:1,0 и 3,2:1,0; с НП вольфрама – 5,0:1,0 и 2,8:1,0. Продукты горения исследуемых смесей содержали больше нитрида алюминия в сравнении с содержанием оксинитрида алюминия.

V. Развитие представлений о нитридообразовании при горении порошкообразных металлов в воздухе

Проведенные исследования в области горения порошкообразных металлов обнаружили ряд противоречий ранее предложенного механизма экспериментальным данным. В результате анализа имеющихся данных о нитридообразовании был сделан вывод о том, что формирование соответствующих нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [13]. Собственное излучение горящего образца, сопровождающее процесс горения, снижает активность кислорода, а азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью.

Таким образом, экспериментально установлено, что для элементов III группы главной и побочной подгрупп при их горении в воздухе синтезированы $BN_{гекс}$, AlN, LaN, NdN [14]. Для элементов IV группы аналогично синтезированы Si_3N_4, TiN, ZrN, HfN. В V группе синтезом сжиганием в воздухе получены только нитриды d-элементов: NbN, Ta_2N и TaN. Среди нитридов элементов VI группы в условиях горения синтезированы только нитриды хрома: Cr_2N и CrN, несмотря на то, что для молибдена и вольфрама известны их нитриды.

Литература

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачёв В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.

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

3. Особенности окисления металлов в ультрадисперсном состоянии. II. Высокотемпературное окисление алюминия: размерные и структурные факторы / Ильин А.П., Проскуровская Л.Т.; Томск. политехн. ин-т. – Томск, 1988. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1988, № 905-хп – 88.

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

5. Ильин А.П. О возможности образования нитридов в геохимических процессах // Геохимия. – 1993. – № 9. – С. 1371–1374.

6. Ан В.В. Применение нанопорошков алюминия при получении нитридсодержащих материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск: 1999. – 19 с.

7. Патент РФ № 2355631 Способ получения нитридов металлов / Ильин А. П., Амелькович Ю. А., Астанкова А. П., Толбанова Л.О. / Приор. от 24.07.2007 г.

8. Амелькович Ю.А., Астанкова А.П., Толбанова Л.О., Ильин А.П. Синтез нитридов титана и циркония сжиганием в воздухе смесей их оксидов с нанопорошком алюминия // Новые огнеупоры. – 2007. – № 11. – С. 64–67.

9. Шинкевич Е.В., Ильин А.П., Роот Л.О. Синтез нитридов сжиганием нанопорошка алюминия в смеси с диоксидами титана, циркония и гафния в воздухе // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 3. – С. 34–39.

10. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Громов А.А. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 33, № 2. – С. 108–110.

11. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та. – 2002. – 154 с.

12. Ильин А.П., Попенко Е.М., Громов А.А., Шамина Ю.Ю., Тихонов Д.В. Характеристики горения агломерированных сверхтонких порошков алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 1–6.

13. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.

14. Соболева Д.Р., Корнилов С.В., Роот Л.О. Продукты сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидом неодима в воздухе // Настоящий сборник.

ИЗМЕНЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ НАГРЕВАНИИ

В.В. Смирнова, А.П. Ильин
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: smirnovavv@tpu.ru

Диоксид титана является перспективным, но недостаточно изученным фотокатализатором и носителем катализаторов [1–4]. Получение устойчивого диоксида титана (рутил) предполагает прокаливание диоксида титана, в процессе которого происходит фазовый переход из аморфной структуры сначала в низкотемпературную фазу анатаз (200 °С), а затем в высокотемпературную – рутил (800 °С). Наиболее каталитически активной фазой является анатаз, но катализаторы зачастую применяются при высоких температурах, в связи с чем в данной работе рассматривали образцы смешанной полиморфной структуры (анатаз-рутил).

В настоящем сообщении приведены результаты по установлению связи между дисперсностью (площадью удельной поверхности) и фазовым составом диоксида титана.

Схема установки для активирования поверхности диоксида титана приведена в работе [5]. Диоксид титана получали гидролизом тетрахлорида титана с последующей нейтрализацией раствором гидроксида натрия. Получившуюся суспензию $TiO_2 \cdot nH_2O$ отмывали дистиллированной водой до отрицательной пробы на ионы Cl^-, высушивали при комнатной температуре и прокаливали в муфельной печи в атмосфере воздуха при 700 °С.

Термогравиметрический анализ полученного диоксида титана проведен с применением термоанализатора Q600 SDT. Нагревание керамических тиглей с образцами (10 мг) проводили на воздухе со скоростью 10 градусов в минуту в диапазоне от 20 до 1 200 °С. Фазовый состав исследуемых образцов изучен с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 на CuK_α-излучении с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDERCELL 2,5. Исследование функциональных групп на поверхности диоксида титана проведено с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (Nicolet 5700) в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$. Запись спектров образцов проводили прессованием в таблетки в смеси с бромидом калия при давлении 5 $т/см^2$. Измерение площади удельной поверхности образцов реализованно в автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020).

I. Обсуждение результатов

После сушки при 20 °С площадь удельной поверхности полученного образца составила 128,4 $м^2/г$. По фазовому составу образец соответствовал гидратированному диоксиду титана аморфной структуры, формулу которого можно представить как $TiO(OH)_2$. Наличие адсорбированной воды подтверждается ИК спектром данного образца (рисунок 1), в котором зафиксированы высокоинтенсивные, хорошо разрешенные полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям δ (HOH) адсорбированной воды (2080, 1628, 1438 $см^{-1}$).

Широкая полоса поглощения в высокочастотном диапазоне (3 800–2 600 $см^{-1}$) соответствует валентным колебаниям ν (OH) гидроксигрупп на поверхности диоксида титана. Полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям ν (TiO), обычно наблюдаемая в низкочастотном диапазоне, не разрешена.

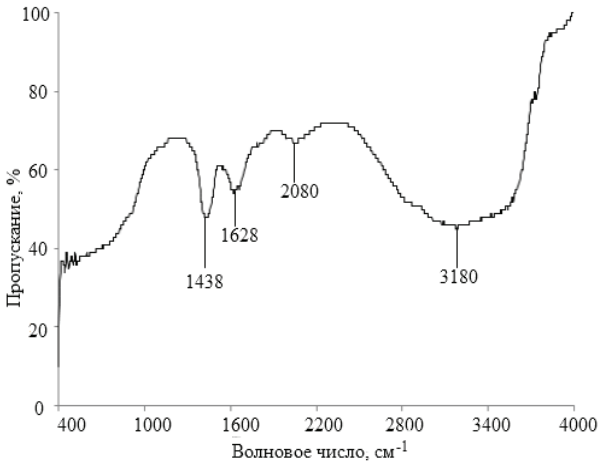


Рис. 1. ИК спектр пропускания диоксида титана, высушенного при комнатной температуре

При нагревании данного образца до 1 200 °С происходит не линейное (с участками ускорения) уменьшение его массы, которое можно разделить на три диапазона: от 20 до 100 °С, от 100 до 400 °С и от 400 до 1 000 °С (рис. 2). Суммарное уменьшение массы составило 35,5 мас.% от массы исходной навески.

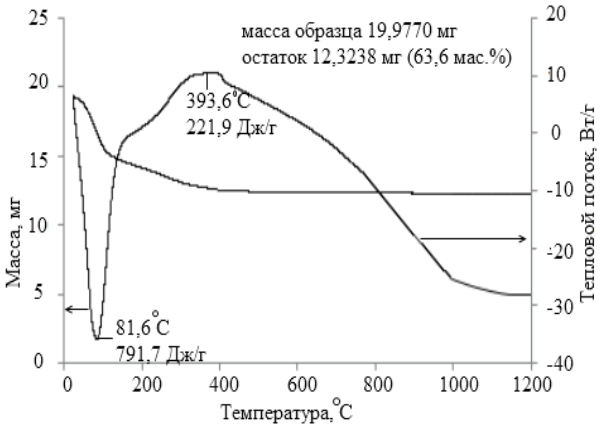


Рис. 2. Термограмма диоксида титана, высушенного при комнатной температуре

Как видно из термограммы (рисунок 2) при нагревании образца диоксида титана зафиксировано два термоэффекта: эндоэффект (791,7 Дж/г) при 81,6 °С и экзоэффект (221,9 Дж/г) при 393,6 °С,

отвечающие десорбции воды и реакции диоксида титана с водой, соответственно.

Прокаливание при 700 °С привело к формированию кристаллического диоксида титана с преобладанием фазы рутил (99,43±0,45 об.%). В ИК спектре образца зафиксирована интенсивная, хорошо разрешенная полоса ν (TiO) в диапазоне 950–750 $см^{-1}$. Площадь удельной поверхности при этом уменьшилась до 4 $м^2$/г.

Дополнительная обработка прокаленного диоксида титана структуры рутил ультразвуком и постоянным электрическим полем в дистиллированной воде и водных 0,2 н. растворах хлорида натрия, гидроксида натрия и соляной кислоты привела к сепарации частиц по размерам, а также к увеличению площади удельной поверхности образцов до 2 раз максимально. Согласно РФА фазовый состав диоксида титана не изменился, но данные ДТА фиксируют значительное влияние постоянного электрического поля и среды электролита на термограмму исследуемого диоксида титана (рис. 3).

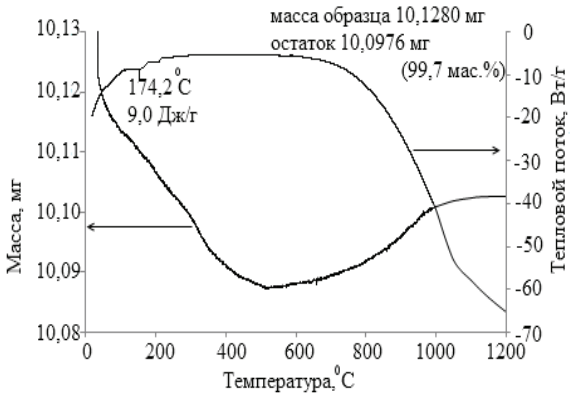


Рис. 3. Типичная термограмма диоксида титана, прокаленного при 700 °С в атмосфере воздуха с последующей обработкой ультразвуком и постоянным электрическим полем в щелочной и кислой средах

Таким образом, обработка в кислой и щелочной средах привела к увеличению массы образцов на 0,2–0,4 мас. % при прокаливании свыше 450 °С. Увеличение массы образцов при нагревании в атмосфере воздуха происходит за счет заполнения кислородных вакансий в структуре диоксида титана, т.е. в щелочной и кислой средах (под влиянием постоянного электрического поля) происходит формирование высокодефектного по кислороду диоксида титана.

II. Заключение

Диоксид титана является труднорастворимым и в то же время амфотерным соединением. В водных растворах поверхность диоксида титана можно представить в виде группировок Ti-OH, но обработка в щелочной среде способствует отщеплению иона водорода и формированию группировки $TiO^{\delta-}$, кислая среда благоприятна для отщепления гидроксогруппы и формированию $Ti^{\delta+}$ на поверхности частиц диоксида титана. Высокозарядный ион Ti^{+4} в процессе нагревания окисляет воду (в том числе и конституционную) до кислорода, восстанавливаясь до Ti^{+3}. Таким образом, в структуре диоксида титана формируются кислородные вакансии, способные сорбировать кислород воздуха при нагревании. В то же время воздействие ультразвука и постоянного электрического поля не приводит к фазовым превращениям диоксида титана. По-видимому, локальное действие энергии не обеспечивает достаточной энергии активации для фазовых переходов, что является основанием для отнесения используемых в работе методов воздействия к «мягкой» обработке.

Литература

1. Yi Zhang, Jiani Lu, Xiaoping Wang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – Vol. 409. – P. 104–111.

2. Хороших В.М., Белоус В.А. // ФІП ФИП PSE. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 223 –238.

3. Стайлз Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / пер. с англ. Л.А. Абрамовой; под ред. А. А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. –240 с.

4. Дементий А.В., Бутенко А.Н., Лобойко А.Я. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 29–33.

5. Смирнова В.В. автореф. дис. (ТПУ). – Томск, 2014. – 19 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА НА ХИМИЧЕСКИЙ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВЫ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПОЛУЧАЕМОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

В.И. Берестенко, Е.Н. Куркин, В.И. Торбов, И.А. Домашнев, Е.Н. Кабачков
Институт проблем химической физики РАН, 142432 Московская область, Ногинский район, город Черноголовка, проспект академика Семенова, 1 e-mail: evgen.ken@mail.ru

Исследован процесс термического разложения $Si(CH_3)_4$ в аргоновой плазме электродугового разряда при давлении близком к атмосферному с целью нахождения условий получения нанопорошков SiC. По анализу результатов термодинамических расчетов показана возможность управления содержанием углерода в продуктах реакции путем введения в реагирующую систему дополнительного количества H_2. Экспериментально установлена возможность варьирования дисперсностью и составом получаемых нанопорошков SiC путем изменения основных технологических параметров процесса.

Интерес к SiC не ослабевает с момента его открытия и до сих пор. Это связано с тем, что SiC обладает таким сочетанием свойств как твердость, тугоплавкость, высокая химическая инертность, высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения [1]. Также являются перспективными полупроводниковые характеристики SiC, например широкая запрещенная зона [2]. В частности, предложено использовать их как компонент анода в литий-ионных аккумуляторах для повышения их емкости [3].Особый интерес представляют нанопорошки SiC. Исследования процессов их получения различными методами представлены в работах [4–8]. В работе [9] авторами показана возможность получения нанопорошков SiC водородным восстановлением $SiCl_4$ в потоках СВЧ и электродуговой плазмы. Максимальный выход продукта не превышал 70%, а получаемый порошок SiC требовал дополнительной термообработки от примесей.

В данной работе рассматривается плазмохимический синтез нанопорошков SiC термическим разложением $Si(CH_3)_4$ и исследование зависимости характеристик получаемых образцов SiC от особенностей проведения синтеза. $Si(CH_3)_4$ является удобным реагентом для проведения исследований (взрывобезопасная, легко дозируемая жидкость), при этом наличие связи Si–C в $Si(CH3)_4$ е облегчает получение SiC, однако большое содержание углерода в $Si(CH_3)_4$ может привести к образованию избыточного углерода в продуктах его термического разложения.

Для оценки условий синтеза SiC разложением $Si(CH_3)_4$ в аргоновой плазме были проведены термодинамические расчёты системы $Si(CH_3)_4$–Ar. Проведенный анализ результатов показал, что без введения в реагирующую систему дополнительного H_2 в продуктах реакции возможно присутствии значительного количества углерода (рис. 1). Управление содержанием углерода в получаемых нанопорошках SiC возможно значительным разбавлением реагирующей системы H_2 ($Si(CH_3)_4$–20Ar–50H).

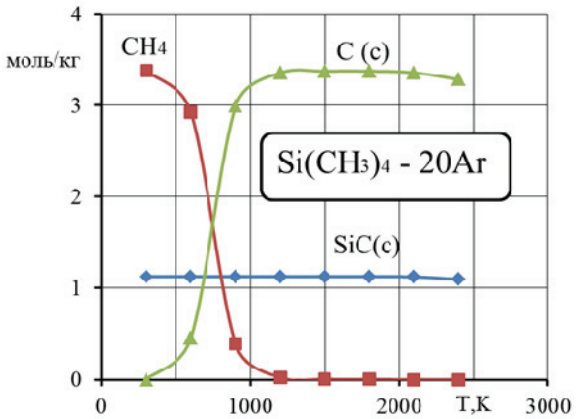


Рис. 1. Равновесные составы (фрагменты) системы $Si(CH_3)_4$ + 20Ar и системы $Si(CH_3)_4$ + 20Ar +50H_2

I. Методика эксперимента

Для получения нанопорошков SiC использовался электродуговой плазмотрон постоянного тока, в котором поток Ar при давлении близком к атмосферному нагревался до среднемассовой температуры ~5 800 К и направлялся в реактор. $Si(CH_3)_4$ с заданным расходом (0,2÷4,0 г/мин) подавался поршневым дозатором в испаритель и далее в виде пара в смеси с газом-носителем (Ar, H_2 или их смесь) в реактор (металлическая водоохлаждаемая камера с кварцевой вставкой диаметром 58×3 мм, длиной 100–350 мм) через 12 отверстий диаметром 1 мм фланца-коллектора. Прореагировавший в реакторе поток охлаждался в теплообменнике до 50÷60 °С и направлялся в тканевый фильтр, где проходило осаждение порошка и его сбор, а отработанные газы уходили в вытяжную вентиляцию.

Известно, что свойства порошковых материалов и изделий из них определяются в основном их химическим составом, кристаллической структурой, средним размером частиц и распределением частиц по размерам. Состав получаемых порошков SiC, согласно термодинамическим расчетам, может варьироваться добавлением различного количества H_2 в реагирующую систему. Размер частиц растущих из газовой фазы, как правило, определяется концентрацией реагентов, температурой процесса, временем реакции и другими параметрами. Изменение этих параметров процесса достигалось различными расходами $Si(CH_3)_4$ и H_2, а также длиной реактора, что определяло время пребывания реагентов в зоне высоких температур.

II. Обсуждение результатов

Полученные порошки исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, адсорбционного анализа методом БЭТ. Возможность очистки полученного SiC от избыточного углерода опробована путем окисления полученных нанопорошков при нагревании их на воздухе и в O_2.

Во всех экспериментах был получен однофазный порошок β–SiC. Частицы нанопорошков SiC имеют правильную форму, преимущественно близкую к сферической (рис. 2). Экспериментально подтверждено сильное влияние соотношения $Si(CH_3)_4/H_2$ (варьированием расходами $Si(CH_3)_4$ и H_2) на состав и дисперсность получаемых в плазме нанопорошков SiC. Так, увеличение расхода $Si(CH_3)_4$ с 1,25 до 3,75 г/мин. приводит к росту содержания углерода в порошке с 32 до 36 % масс. Проведение процесса без введения дополнительного H_2 ведёт к значительному увеличению углерода (41 % мас.) в получаемом порошке. Снижение расхода $Si(CH_3)_4$, и, следовательно, увеличение соотношения $H_2/Si(CH_3)_4$, позволяет значительно снизить содержание углерода в порошке. Увеличение времени пребывания реагирующей системы в высокотемпературной зоне реактора снижает содержание углерода. Варьируя расходами $Si(CH_3)_4$ и H_2, а следовательно концентрацией реагентов, можно управлять удельной поверхностью нанопорошков SiC в диапазоне 90÷170 $м^2/г$.

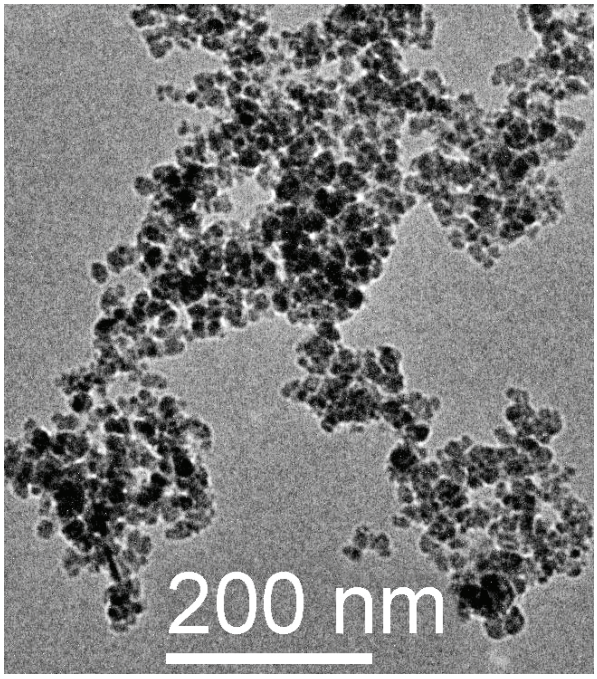


Рис. 2. Просвечивающая электронно-микроскопическое изображение наноразмерного плазмохимического порошка β–SiC

Термообработка полученных нанопорошков SiC с целью выжигания избыточного углерода проводилось на воздухе нагреванием со скоростью 10 градусов в минуту до 1200°С. Испытывался образец нанопорошка с содержанием углерода 41%масс. Установлено что окисление SiC в этих условиях начинается от ~ 300 °С. ИК-спектр порошка SiC выдержанного на воздухе в течение 1 часа показал наличие связи Si–O, что подтверждает высокую активность к окислению нанопорошка SiC. Анализ ИК-спектра нанопорошка отожженного при 600 ºС показал значительное увеличение связи Si–O, однако на дифрактограмме этого образца линий кристаллического SiO_2 не обнаружено. Плавный ход набора веса показал отсутствие условий раздельного выжигания избыточного углерода. Согласно дериватограмме, полное окисление нанопорошка SiC происходит при температуре ~ 1 150 ºС.

III. Выводы

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В результате термического разложения $Si(CH_3)_4$ в аргоновой плазме атмосферного давления электродугового разряда получены нанопорошки β–SiC. 2. Показана возможность управления дисперсностью получаемых порошков в диапазоне 90–170 $м^2/г$ путём изменения основных параметров технологического процесса. 3. Введение H_2 в реагирующую систему позволяет получать нанопорошки SiC с различным содержанием углерода. 4. Увеличение времени пребывания реагирующей системы в высокотемпературной зоне реактора снижает содержание углерода в получаемых порошках.

Литература

1.Агеев О.А. и др. /Карбид кремния: технология, свойства, применение. – Харьков, 2010. – 532 с.

2. Полищук А.В. /Полупроводниковые приборы на основе SiC…// Компоненты и технологии. – 2004. – № 8. – С. 40–45.

3. Mukasyan, Alexander S.; et al. /Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements/.Journal of the american ceramic society. 2013. Volume: 96. Issue: 1. Pages: 111–117.

4. Moshtaghioun, B. M.; et al. /Rapid carbothermic synthesis of silicon carbide nano powders by using microwave heating/. Journal of the european ceramic society. 2012. Volume: 32. Issue: 8. Pages: 1787–1794.

5. Ko, SM et al. /Synthesis of SiC nano-powder from organic precursors using RF inductively coupled thermal plasma/. Ceramics international. – 2012. Volume: 38. Issue: 3. Pages: 1959–1963.

6. Najafi, A.; et al. /Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol-gel method/2012. Powder technology. Volume: 219. Pages: 202–210.

7. Karoly, Z.; et al. /Synthesis of SiC powder by RF plasma technique / Powder technology. – 2011. Volume: 214. Issue: 3. Pages: 300–305.

8. Bup Ju Jeon, et al. /Electrochemical characteristics of nc-Si/SiC composite for anode electrode of lithium ion batteries / Journal of Alloys and Compounds. 2014. 590. Pages: 254–259.

9. Торбов В.И., Балихин И.Л., Берестенко В.И., Торбова О.Д., Гребцова О.М., Гуров С.В., Куркин Е.Н. / Плазмохимический синтез нанодисперсного карбида кремния // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 2(58). – С. 128–133.

ПОКРЫТИЕ ПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Г. Исакова,[1] Н.В. Жарикова,[1] Э.А. Петраковская,[1] В.П. Исаков,[2,3] А.И. Лямкин,[2, 3] А.С. Юношев [4], И.В. Немцев[1]

[1]Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, 660036, Академгородок, e-mail: rsa@iph.krasn.ru

[2]Сибирский Федеральный университет, Красноярск, пр. Свободный,79, e-mail: isakov42@bk.ru

[3] ОМЭ КНЦ СО РАН

[4]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

Углеродные наноматериалы (УНМ): детонационные наноалмазы, фуллерены, нанотрубки, нановолокна с нанесенными наночастицами металлов платиновой группы вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности использования их в топливных элементах, в качестве гетерогенных катализаторов химических реакций, в электрокатализе [1–3]. УНМ как носители платиновых катализаторов способны обеспечить высокую удельную поверхность металлов и устойчивую дисперсность их частиц. Среди методов синтеза таких материалов преобладают методы, основанные на химическом восстановлении солей и кислот Pt-металлов в растворах. Однако в последние 2 десятилетия выполнена серия исследований посвященных синтезу углеродных материалов, поверхностно модифицированных наноразмерными частицами платины и платиновых металлов с использованием методов, MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition). [4–6] и RSDT (Spray Reactive Deposition Technology), в основе которых лежат реакции углеродного носителя и паровой фазы летучего металлического предшественника [7–9]. Методы осаждения металлов из паровой фазы являются одностадийными и позволяют исключать стадии, необходимые в традиционно используемых «мокрых способах», например использование восстановителей, прокаливание, избегать изменения в металлической дисперсии, которые могут возникнуть при высокой температуре прокаливания и восстановления. В MOCVD процессах углеродные частицы псевдоожижают в реакторах с неподвижным или подвижным псевдоожиженным слоем и приводят в контакт с газообразным металлоорганическим предшественником [4–5]. Процесс RSDT включает растворение металлоорганического соединения в горючем растворителе, после чего раствор помещают в герметичный контейнер с носителем и жидким пропаном и сжигают. В качестве металлоорганического предшественника для осаждения металла на углеродные материалы из паровой фазы в ряде работ использовались ацетилацетонаты металлов M(acac)n, M-металл; acac – $CH_3COCHCOCH_3$; n – степень окисления металла), как наиболее доступные с точки зрения цены и возможности синтеза [10].

В наших работах [10–11] нанесение наночастиц платины и платиновых металлов на порошки ДНА (детонационного наноалмаза) осуществлялось с использованием реакций термического взаимодействия смесей порошков ДНА и ацетиацетоната платиноида (M(acac)n, где M – Pt, Pd, Rh, Ir), В воздушной среде. процесс взаимодействия M(acac)n+ДНА протекает с самовозгоранием при температуре ~(180–200) ^oC, в режиме низкотемпературного тления (200–250) ^oC что, как мы полагаем, является следствием катализируемой ДНА термоокислительной деструкции ацетилацетонатного комплекса металла.

Ацетилацетонаты металлов (Na, Mg, Fe), введенные в алмазно-углеродную детонационную шихту (АУ–Ш), также подвергаются катализируемым ДНА, присутствующим в А-УШ, реакции экзотермического распада, инициируя тем самым низкотемпературный процесс термоокисления (тления) неалмазных фракций ультрадисперсного углерода в АУ–Ш [10,11]. Объем шихты в процессе горения уменьшается более чем на 70 %. Это позволяет существенно сократить расход смеси кислот, которые используются для последующего растворения примесей оксидов металлов, в том числе образующихся при распаде МОС, и окисления остаточного неалмазного углерода, а также сократить время стадии кислотной обработки. Как показали сравнительные данные, количество примесей металлов в порошке ДНА при использовании стадии сжигания сокращается более чем в 3 раза по сравнению с УДА, очищенным обычной кислотной обработкой.

Порошковая смесь ацетилацетоната металла с ДНА самовозгорается при нагревании на воздухе при температуре более низкой, чем температуры собственного термолиза данных металлоорганических соединений ~ (300–350) ^oC. что свидетельствует о каталитическом характере реакции. В аналогичных условиях в отсутствии ДНА образцы ацетилацетонатов 3d- и Pt-металлов, обладающих летучестью, сублимируются, ацетилацетонаты Na, K не претерпевают заметных изменений.

По данным РФА и ДТА-анализов в процессе горения смесей $Fe(acac)_3$/C60, $Fe(acac)_3$/ДНА без дополнительного внешнего подогрева наблюдается полная конверсия ацетилацетоната железа в магнетит. В отсутствии ДНА и фуллерена ацетилацетонат железа разлагается до Fe_2O_3. Потеря массы при 230 ^oC соответствует отрыву одного ацетилацетонатного лиганда от молекулы трисацетилацетоната железа, поэтому мы полагаем, что происходит катализируемый фуллереном гомолитический разрыв связи ацетилацетонатного лиганда с ионом Fe_3+,

выделение радикала лиганда, и одновременное восстановления его до Fe_2+.

Особенности механизма термораспада хелатов металлов с ацетилацетоном определяются наличием двух реакционных центров связи МО и СН-протона. Предполагается, что первой стадией термораспада ацетилацетоната является раскрытие цикла и переход бидентатно связанного лиганда в монодентантный, и что процесс термораспада комплекса идет радикальным путем. Общее изменение массы образца C60/$Fe(A)_3$ соответствует превращению $Fe(acac)_3$ в Fe_3O_4. В рентгенограммах порошков, полученных в процессах горения порошковой смеси фуллерена и ацетилацетоната железа, присутствуют рефлексы от фуллерена и магнетита Рефлексы от магнетита уширены, что свидетельствует о высокой дисперсности магнитных частиц.

ЭМР спектры продуктов реакций горения порошковых смесей (M(acac)n+C60, M(acac)n+ДНА, где M – металлы Cu и Co; (acac) – ацетилацетонат) кроме линий оксидов имеют слабые узкие линии (более заметные при 77 К) ассиметричной формы, характерной для металлических частиц размером менее 10 нм.

Процессы самовозгорания и беспламенного горения характерны не только для смесях порошков ДНА/M(acac)n но и для смесей ацетилацетонатов металлов (3d-металлов, Pt-металлов) с фуллеритом, нанотрубками, таунитом.

Обработка данных РФА и энергодисперсионного рентгеновского анализа продуктов горения смесей M(acac)n + УНМ (M = Pt, Rh, Pd, Ir; УНМ-углеродный наноматериал) показал, что все они представляют собой порошковые композиты УНМ с наноразмерными частицами металла.

Порошковые рентгенограммы конденсированных продуктов реакции горения горения $Pt(acac)_2$, $Pd(acac)_2$ и $Rh(acac)_3$ в смеси с ДНА (рис. 1) демонстрируют наличие кристаллических наночастиц с характеристическими пиками при 2Θ значениях, соответствующих гранецентрированной кубической решетке металлических Pt, Rh и Pd. Следует отметить, незначительное окисления палладия ~ (2 %).

В рентгенограммах образцов Pt/ДНА и Rh/ДНА с меньшим содержанием металла (5%) наблюдаемые рефлексы от металлосодержащих фаз (рис. 2) существенно шире, что свидетельствует о повышении дисперсности частиц при уменьшении их мас. % в полученных материалах. Средний размер частиц металлов, оцененный по полуширине рефлексов от Pt Pd и Rh, составляет 10 нм при содержании металла в конечном продукте 5 вес. %.

В рентгенограммах образцов Pt/ДНА и Rh/ДНА с меньшим содержанием металла (5%) наблюдаемые рефлексы от металлосодержащих фаз – (рис. 2) существенно шире, что свидетельствует о повышении дисперсности частиц при уменьшении их мас. % в полученных материалах. Средний размер частиц металлов, оцененный по полуширине рефлексов от Pt, Pd и Rh, составляет 10нм при содержании металла в конечном продукте 5 мас. %.

Для порошковых образцов ДНА+M(acac)n при горении в свободно насыпанном состоянии создаются условия (скорость горения, теплоотвод), в которых твердофазная реакция термораспада M(acac)n на поверхности ДНА протекает количественно и не происходит заметной газификации наноалмаза. Количеством металла на носителе можно управлять, задавая необходимое соотношение масс M(acac)n/ДНА при приготовлении образцов. Полное содержание металла на носителе может быть увеличено или уменьшено согласно требуемой характеристике. Ниже, на рис. 3 и 4 приведены примеры 5 и 10 % заданного содержания Pt-металлов осажденных на ДНА.

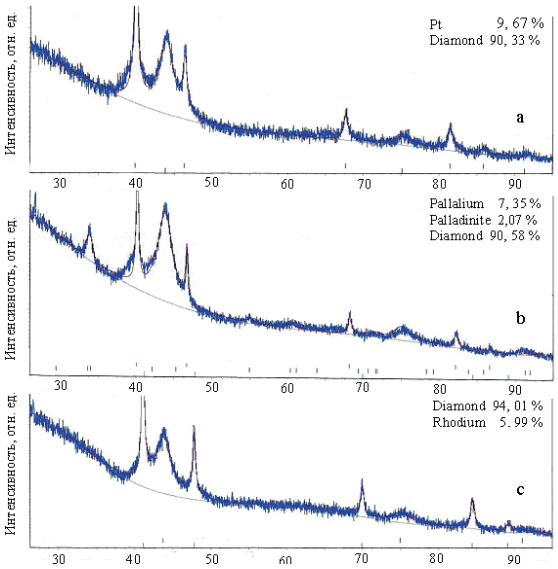


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения: a – ДНА + +$Pt(acac)_2$; b – ДНА + $Pd(acac)_2$; c – ДНА + $Rh(acac)_3$

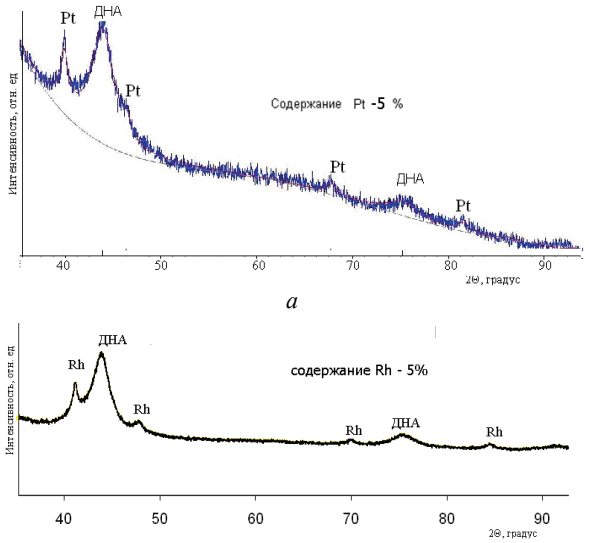
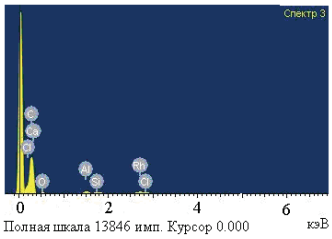


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов горения с содержанием металла 5 мас. %: a – ДНА + $Pt(acac)_2$; b – ДНА + $Rh(acac)_3$

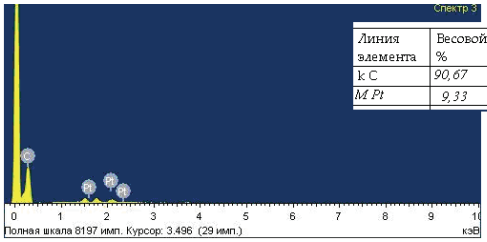
Весьма незначительное уменьшение массы металла, по сравнению с заданной массой, происходило из-за того, что часть соли сублимировалась до возгорания продуктов термической реакции смеси: ДНА + $Rh(acac)_3$ (заданная масса Rh –5 %). В первом случае использовали ДНА МПО «Алтай»

(рис. 1), во втором их подвергали дополнительной очистке с использованием отжига ДНА с Na(acac) – (рис. 2).



Линия элемента	Весовой %	Атомный %
k C	82,60	90,20
k O	9,64	7,90
k Al	1,54	0,75
k Si	0,57	0,27
k Cl	0,50	0,18
k Ca	0,21	0,07
l Rh	4,94	0,63
Итого	100.00	100.00

Рис. 3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр и данные элементного анализа продукта горения образца $Rh(acac)_3$+ДНА



Линия элемента	Весовой %	Атомный %
k C	90,67	99,38
M Pt	9,33	0,62

Рис. 4. Рентгеновский фотоэлектронный спектр и данные элементного анализа продуктов термической реакции смеси: ДНА+ $Pt(acac)_2$ (заданная масса Pt – 10 %. ДНА подвергали дополнительной очистке)

В соответствии с данными рентгенофазового анализа, реакции горения $Pt(acac)_2$ в смеси с фуллеритом (рис. 5), а также $Pt(acac)_2$ и $Rh(acac)_3$ в смеси с многостеннными нанотрубками (МНТ) (рис. 6) приводят к осаждению на носитель только металлических частиц платины и родия. Однако в данном случае, в отличие от систем M(acac)n + ДНА, горение порошковых смесей на открытом воздухе приводит к частичному сжиганию УНМ. Поэтому осаждение платинового металла на порошки фуллерита и многостенные нанотрубки мы осуществляли нагреванием исходных реакционных смесей в условиях ограниченного доступа воздуха – в тиглях, закрывающихся крышками. Зазор между корпусом тигля и крышкой обеспечивал выход газофазных продуктов реакции.

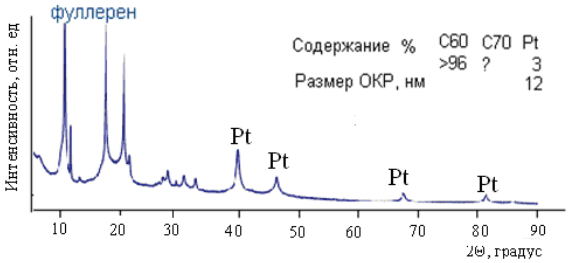


Рис. 5. Дифрактограмма продуктов горения смеси $C60+Pt(acac)_2$

Для закрепления частиц металлов на стенках нанотрубок проводили предварительное модифицирование их поверхности также нагреванием в азотной кислоте. При проведении синтеза в таких условиях размер закрепленных на мНТ частиц платины составлял 2–3 нм (рис. 7).

Каталитическое экзотермическое реагирование в порошковых системах: ацетилацетонат металл – УНМ происходит по поверхности контакта твердых частиц с паром соли металла. Влияние кислорода на термический процесс заключатся в окислении всех органических продуктов, образующихся при термораспаде комплексов металлов, до CO_2 и H_2O.

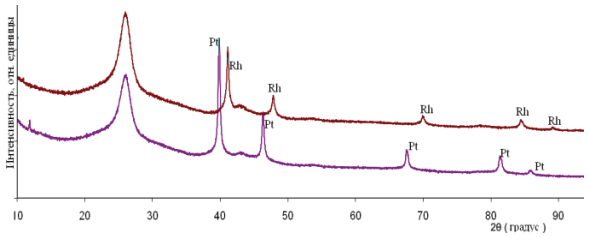


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов горения смеси МНТ+$Pt(acac)_2$ и МНТ + $Rh(acac)_3$

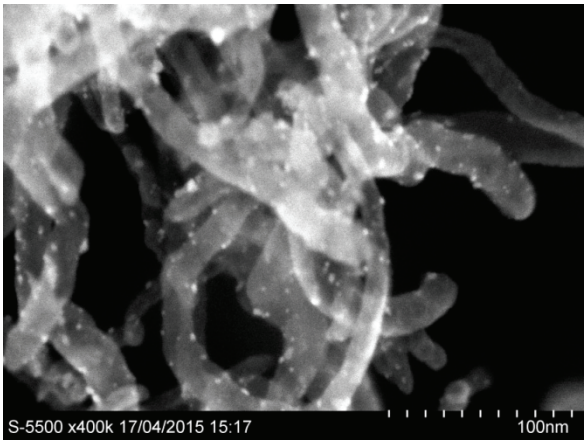


Рис. 7. Микрофотография Pt/мНТ

Таким образом в нашей работе описан простой, не требующий специального оборудования одностадийный метод синтеза наноразмерных частиц платины, палладия, родия, осажденных на поверхность порошков УНМ. Процентное содержание и размер наночастиц Pt- металлов можно контролировать, изменяя соотношение между металлоорганическим предшественником и носителем в исходных смесях. Средний размер частиц платиноида, образующихся при горении смесей ДНА+$M(acac)_n$, составляет 10–20 нм (при содержании металла в смеси ~ 10 %). Размер частиц металла при его содержании < 5–6 % менее 10 нм.

Литература

1. Vershinin N.N., Efimov O.N., Bakaev V.A., Aleksinskii A.E., Baidakova M.V., Sitnikova A.A., Vul' A.Ya. Detonation nanodiamonds as catalust supports. Fuller.Nanotub. Carbon Nanostruct. – 2011. – V. 19, 1–2. – P. 63–68.

2. Gabriela M.A., Deutsch T. and Franko A.A. Fullerene-based Materials as Catalust for Fuel Cells // ECS Transactions. – 2010. – 25(22). – P. 63–68.

3. Strobel Reto, Sotiris E. Flame Sinthesis of Supported Platinum Group Metalls for Catalusis and Sensors // Platinums Metall Rev. – 2009. – 53. (1). – P. 11–20 // Carbon.– 1999. – 37(3). – P. 527–530.

4. Serp Ph., Hierso J.C., Feurer R., Kihn Y., Kalck Ph., Faria J.L., Aksoylu A.E. Single-step preparation of activated carbon supported platinum catalysts by fluidized bed organometallic chemical vapor deposition

5. Serp Ph., Hierso J.C., Feurer R., Kihn Y., Corratge R.,Kalck Ph., Faria J.L., Aksoylu A.E. Characterisation and reactivity of activated carbon supported platinum catalysts prepared by fluidised bed organometallic chemical vapour deposition (FBOMCVD) // Studies in Surface Science and Catalysis.– 2000. – 130. – P. 1001–1006.

6. Aksoylu A.E., Faria J.L., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Serp P., Hierso J.C., Feurer R., Kihn Y., Kalck P. Highly dispersed activated carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: A comparison with wet impregnated catalysts //Applied Catalysis A: General.– 2003. – 243(2). – P. 357–365.

7. Maric R., Roller J., Neagu R., «Flame-based technologies and reactive spray deposition technology for low temperature solid oxide fuel cell», Journal of Thermal Spray Technology. – 2011. – 20 (4). P. 696–718.

8. Roller J., Orfino F., Neagu R., Maric R., «Supported and unsupported platinum catalysts prepared by the one-step Reactive Spray Deposition Technology (RSDT) method and their oxygen reduction reactivity in acidic media», J. Mater. Sci. – 2012. – 47(11). – P. 4601–4604.

9. Rishabh Jain, Radenka Maric, «Synthesis of Nano-Pt onto Ceria Support as Catalyst for Water-Gas Shift Reaction by Reactive Spray Deposition Technology», Applied Catalysis A: General. – 2014. – 475. – P. 461–468.

10. Исакова В.Г., Исаков В.П. Термоокисление продуктов детонации взрывчатых веществ, инициируемое ацетилацетонатами металлов // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 607–609

11. Isakova, V.G., Isakov, V. P., Lyamkin, A.I., Petrakovskaya, E.A., Nemtsev, I.V., & Zharikova, N.V. (2013). Platinum metal nanoparticles in the powder mixtures with nanocarbon materials. XX Int.Conf on Chemistry, Analysis and Technology of Platinum Group Metals. Krasnoyarsk, 182. ISBN 978-5-7638-2891-7.

12. Isakova, V.G., Petrakovskaya, E.A., Isakov, V.P., Bayukov, O.A., & Velikanov, D.A. The research of powder fullerene and ultra-dispersed diamond composites with metal and oxide nano-particles. The Physics of Metals and Metalography. – 2006. – (1). – P. 51–60.

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУИ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C

Д.С. Никитин, А.А. Сивков
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: dima_n@sibmail.com

I. Введение

Карбид кремния является единственным стабильным соединением в системе Si–C. Этот материал имеет совокупность различных физических и химических свойств, таких как высокая твердость и механическая прочность, низкая плотность, отличная термическая и радиационная устойчивость, высокая теплопроводность [1], [2], [3], [4], [5]. Так керамика из карбида кремния является одним из наиболее важных неоксидных керамических материалов и привлекательным материалом для широкого круга промышленных применений. SiC является широкозонным полупроводником и применяется для создания электронных систем для применения в жестких средах [6], [7], [8]. Наноматериалы, как известно, обладают уникальными и более высокими свойствами, чем обычные материалы [9]. Различные наноструктуры из карбида кремния широко используются в качестве армирующей фракции, для создания наноструктурированной керамики, микро- и наноэлектромеханических систем (MEMS и NEMS) [10], [11], [12].

Основным способом производства карбида кремния является процесс Ачесона, разработанный в конце 19-го века и до сих пор используемый [13]. Он основан на карботермическом восстановлении кремнезема коксом при температуре 2 200–2 500 °C. Несмотря на получение карбида кремния таким способом в промышленных объемах, процесс Ачесона имеет очевидные недостатки, как большой размер зерна, длительность процесса и загрязнение продукта. Этот метод не подходит для производства нанодисперсных порошков SiC. Существует множество успешных попыток синтезировать нанопорошок карбида кремния, в том числе путем карботермического [14], самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [15], методом микроволнового и лазерного нагревания [16], [17], золь-гель способа [18]. Вышеуказанные способы синтеза обладают такими недостатками, как высокая себестоимость, высокие расход энергии и время синтеза при малых объемах продукции. Поиск простого и дешевого способа синтеза карбида кремния является актуальной задачей.

Плазмодинамических метод синтеза нанопорошков основан на химической реакции соединения кремния и углерода в гиперзвуковой струе электроразрядной плазмы. Плазменная струя генерируется сильноточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ). Плазмодинамический метод используется для получения нанопорошков материалов на основе вольфрама, кремния и углерода [19], [20], [21]. Возможность синтеза карбида кремния была показана [21]. Настоящая статья посвящена исследованию влияния уровня энергии на характеристики продукта.

II. Экспериментальная часть

Конструкция используемой экспериментальной установки приведена на рис. 1. Установка состоит из КМПУ, емкостного накопителя энергии и рабочей камеры-реактора. КМПУ включает центральный электрод с графитовой вставкой и изолятором и ускорительным графитовым каналом. Смесь аморфной сажи и микронного кристаллического порошка кремния с соотношением Si:C 3:1 была использована в качестве прекурсоров. Масса смеси составляла ~1,0 г. Прекурсоры помещались в канал формирования плазменной структуры ускорительного канала. Si-C смесь также исполняла роль инициатора дугового разряда между центральным электродом и графитовым ускорительным каналом после замыкания цепи. Электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии с емкостью C = 6 мФ. Накопленная энергия изменялась путем изменения зарядного напряжения Uc от 2,0 до 3,5 кВ. Были проведены четыре эксперимента с различными напряжениями.

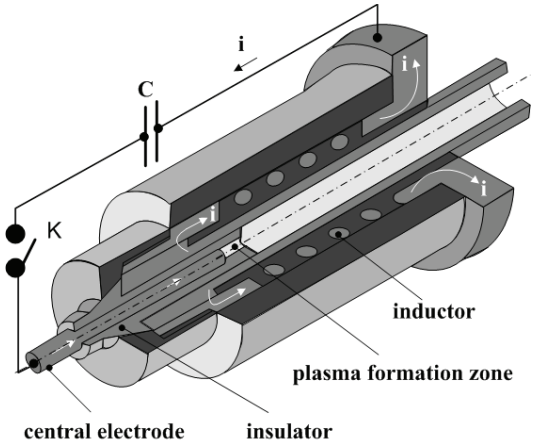


Рис. 1. Принципиальная схема коаксиального магнитоплазменного ускорителя

Типичные осциллограммы рабочих тока и напряжения на электродах были получены с помощью осциллографа Tektronix TDS1012. Средние значения энергетических параметров (рабочий ток Im, напряжение на электродах Um, мощность разряда Pm и энергия W) приведены в табл. 1. Плазменные выстрелы были произведены в запечатанный объем цилиндрического реактора камере, заполненной аргоном при нормальном давлении и комнатной температуре. Плазменная струя воздействовала на медный барьер, установленный на расстоянии 23 мм

от ускорительного канала. Синтезированный порошкообразный продукт собирали со стенок камеры-реактора после полного осаждения взвешенных частиц.

Синтезированные в процессе экспериментов порошкообразные продукты были проанализированы без предварительной подготовки с помощью современных методик: рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (CuKα-излучение, λ = 0,15406 нм), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) с использованием микроскопа Philips CM 12. Количественный рентгеновский анализ осуществлялся с помощью программного пакета PowderCell 2.4 с использованием базы данных PDF4+.

Таблица 1

Состав и свойства электроэрозионных порошков

Энергетические параметры	Эксперименты			
	1	2	3	4
U_c [kV]	2.0	2.5	3.0	3.5
I_m [kA]	65	76	98	111
U_m [kV]	1.0	1.1	1.3	1.8
P_m [MWt]	65	76	123	204
W_c [kJ]	12.0	18.8	27.0	36.8
W [kJ]	10.5	13.0	19.0	29.7

III. Результаты и обсуждение

Результаты рентгеновских исследований синтезированных порошков представлены в виде рентгеновских дифрактограмм на рис. 2. Результаты структурного и фазового анализа приведены в табл. 2. Характер дифрактограмм и совокупность различных когерентных рефлексов показывает практическое отсутствие аморфной фракции в продукте синтеза и демонстрирует наличие нескольких кристаллических фаз во всех случаях. По результатам компьютерных расчетов с помощью программного пакета PowderCell 2.4 порошковый продукт плазмодинамического синтеза во всех случаях состоит из четырех кристаллических фаз со следующими параметрами кристаллографических структурных моделей: кубический карбид кремния β-SiC, пространственная группа SPGR-F-43м {216}; кубический кремния cSi, SPGR-F-43/D-32 /m {227}; графит gC, SPGR-P6-3mc {186}. Наиболее интенсивные пики принадлежат соответствующим плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) кубического карбида кремния. Результаты комплексного анализа рентгеновских дифрактограмм синтезированных продуктов (в том числе фазовое содержание и ОКР) представлены в табл. 2.

В соответствии с расчетными данными рентгенофазового анализа фаза кубического карбида кремния имеет самое высокое содержание в продукте. Более эффективное формирование карбида кремния (более высокое содержание SiC) наблюдается при более высоких значениях энергии разряда W. Содержание углерода не уменьшается в диапазоне энергии разряда от W = 13,5 Вт до W = 29,7 кДж за счет увеличения электроэрозии графитового ствола. Возрастание размеров частиц SiC наблюдается с увеличением энергии во всем диапазоне. Увеличение содержания и размеров частиц карбида кремния может быть объяснено более полной ионизацией прекурсоров в результате более высоких параметров давления и температуры (pT-параметров). Зависимость содержаний в продукте ω карбида кремния, кремния и углерода от подведенной энергии W приведены на рис. 3.

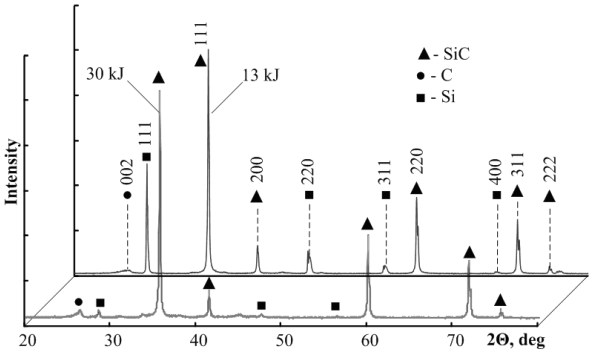


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных порошков

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов синтеза

Фаза / W [kJ]		SiC	Si	C
1. 10,5	Содержание [%]	60,0	24,0	16,0
	ОКР [nm]	35	20	10
2. 13,0	Содержание [%]	73,0	19,0	8,0
	ОКР [nm]	70	80	20
3. 19,0	Содержание [%]	80,0	13,0	7,0
	ОКР [nm]	75	65	35
4. 29,7	Содержание [%]	90,0	3,5	6,5
	ОКР [nm]	90	40	20

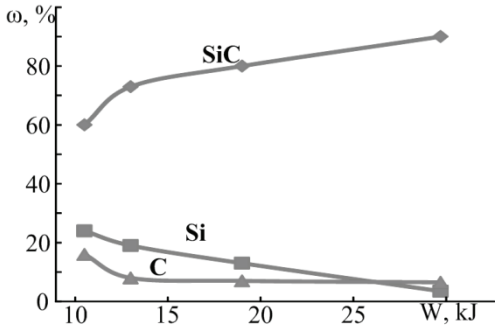


Рис. 3. Зависимости содержание в продукте ω карбида кремния, кремния и углерода от энергии разряда W

Результаты анализа продукта синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждают и дополняют данные рентгеновской дифрактометрии. Светлопольный TEM-снимок порошка, полученного при максимальной энергии W = 30 кДж, показан на рисунке 4. В соответствии с TEM-изображением синтезированный продукт состоит из двух различных фракций частиц. Первая фракция (1) представлена частицами с близким к «идеальному» кристаллографическому оформлению в форме треугольников с усеченными вершинами и шестиугольников размерами до 400 нм. Та-

кие формы частиц характерны для кристаллов карбида кремния [22]. Картина электронной дифракции на выделенной области (SAED) представлена на рис. 5. Наиболее яркие основные дифракционные рефлексы относятся к отражающим плоскостям кубического карбида кремния. Также присутствуют слабоинтенсивные рефлексы, связанные с углеродной фазой.

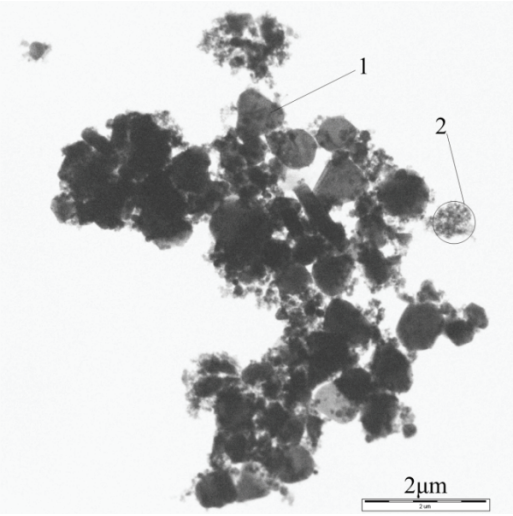


Рис. 4. Светлопольные ТЕМ-снимки продукта синтеза (W = 29.7 kJ)

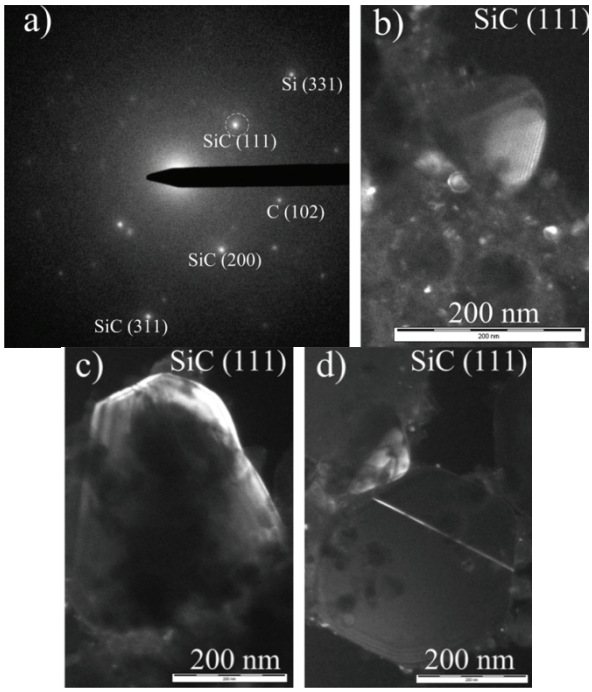


Рис. 5.ТЕМ-снимки продукта плазмодинамического синтеза (W = 29.7 kJ): (a) SAED, (b), (c), (d) темнопольные изображения

Темнопольные ТЭМ-изображения порошка, полученного при максимальной энергии W = 30 кДж, представлены на рис. 5. Эти изображения были получены при сдвиге апертурной диафрагмы в область (111) фазы карбида кремния SiC. Очевидно свечение отражающих плоскостей частиц типа (1). Это доказывает, что частицы фракции (1) относятся к фазе карбида кремния.

Фракция (2) представляет частицами размером до нескольких десятков нанометров в виде аморфных и кристаллических объектов неопределенной морфологии. Их можно рассматривать как принадлежащие к фазам непрореагировавших предшественников кремния и углерода [20].

IV. Заключение

Нанопорошки карбида кремния (SiC) были получены методом плазмодинамического синтеза. Этот метод был реализован путем синтеза в электроразрядной плазменной струе, генерируемой сильноточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Были проведены четыре эксперимента с различными энергетическими параметрами (с 10,0 до 30,0 кДж). Синтезированные продукты анализировали с помощью нескольких современных методов, включая рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию. По результатам анализов все продукты в основном состоит из фазы кубического карбида кремния (β-SiC) и небольшого количества непрореагировавших прекурсоров. Частицы карбида кремния имеют четкую кристаллическую структуру, треугольную форму и размеры до нескольких сотен нанометров. Сравнение результатов экспериментов с различными уровнями энергетики позволило сделать выводы о способах управления фазовым составом и дисперсностью продукта. Содержание карбида кремния и размеры частиц увеличиваются с увеличением уровня энергии.

Литература

1. Harris G. L. Properties of Silicon Carbide. London: NSPEC. – 1995. – 282 p.

2. Gerhardt R. Properties and Applications of Silicon Carbide. Rijeka: InTech. – 2011. – 546 p.

3. Sarin V.K. Comprehensive Hard Materials. Volume 2, Ceramics. – Oxford: Elsevier Ltd, 2014. – 505 p.

4. Watari K. // J. Ceram. Soc. Japan. – 2001. – V. 109. – P. S7-S16.

5. Wu R., Zhou K., Yue C.Y., Wei J., Pan Y. // Prog. Mater Sci. – 2015. – V. 72. – P. 1–60.

6. Chin H.S., Cheong K.Y., Ismail A.B. // Metall. Mater. Trans. B. – 2010. – Vol. 41, 4. – P. 824–832.

7. Willander M., Friesel M., Wahab Q., Straumal B. // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. – 2006. – V. 17. – P. 1–25.

8. Wang Z., Shi X., Tolbert L.M., Wang F.F., Liang Z., Costinett D., Blalock B.J. // IEEE T. Power Electr. 30, 3. – 2015. – P. 1432–1445.

9. G. Cao, Y. Wang, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2011.

10. A.A. El-Daly, M. Abdelhameed, M. Hashish, W.M. Daoush, Fabrication of silicon carbide reinforced aluminum matrix nanocomposites and characterization of its mechanical properties using non-destructive technique, Mater. Sci. Eng., A. 559. – 2013. – P. 384–393.

11. M. Filipescu, F. Stokker-Cheregi, D. Colceag, A. Nedelcea, R. Birjega, L.C. Nistor, M. Dinescu, Morphological and structural characterization of SiC

based composite nanostructures, Appl. Surf. Sci. 278. – 2013. – P. 96–100.

12. R. Maboudian, C. Carraro, D.G. Senesky, C.S. Roper, Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nanoscales, J. Vac. Sci. Technol., A. 31, 050805. – 2013. – P. 1–18.

13. G. Acheson, Production of artificial crystalline carbonaceous material, U.S. Patent 492 767, 1893.

14. R. Rajarao, R. Ferreira, S.H.F. Sadi, R. Khanna, V. Sahajwalla, Synthesis of silicon carbide nanoparticles by using electronic waste as a carbon source, Mater. Lett. 120. – 2014. – P. 65–68.

15. A. Huczko, M. Kurcz, A. Dabrowska, P. Baranowski, A. Bhattarai, S. Gierlotka, Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of crystalline nanomaterials, J. Cryst. Growth, 401. – 2014. – P. 469–473.

16. J.H. van Laar, J.F.M. Slabber, J.P. Meyer, I.J. van der Walt, G.J. Puts, P.L. Crouse, Microwave-plasma synthesis of nano-sized silicon carbide at atmospheric pressure, Ceram. Int., 41, 3, B. – 2015. – P. 4326–4333.

17. R. D'Amato, M. Falconieri, S. Gagliardi, E. Popovici, E. Serra, G. Terranova, E. Borsella, Synthesis of ceramic nanoparticles by laser pyrolysis: From research to applications, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 104. – 2013. – P. 461–469.

18. Z. Omidi, A. Ghasemi, S.R. Bakhshi, Synthesis and characterization of SiC ultrafine particles by means of sol-gel and carbothermal reduction methods, Ceram. Int., 41, 4. – 2015. – P. 5779–5784.

19. A. Pak, A. Sivkov, I. Shanenkov, I. Rahmatullin, K. Shatrova, Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 48. – 2015. – P. 51–55.

21. A.A. Sivkov, D.S. Nikitin, A.Y. Pak, I.A. Rakhmatullin, Production of Ultradispersed Crystalline Silicon Carbide by Plasmodynamic Synthesis, J. Superhard Mater. 35, 3. – 2013. – P. 137–142.

22. A.A. Sivkov, A.Y. Pak, D.S. Nikitin, I.A. Rakhmatullin, I.I. Shanenkov, Plasmodynamic synthesis of nanocrystalline structures in the C-N system, Nanotech. in Rus. 8. – 2013. – P. 489–494.

23. A. Feng, Z.A. Munir, Effect of an electric field on self-propagating combustion synthesis: Part II. Field-assisted synthesis of β-SiC, Metall. Mater. Trans. B. 26/3. – 1995. – P. 587–593.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ АНАТАЗ МЕТОДОМ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ВОДНО-АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

А.Ю. Степанов, Л.В. Сотникова
Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6, e-mail: sechkar@kemsu.ru

Перспективным направлением синтеза современных функциональных материалов является разработка способов получения наноразмерных частиц полупроводников различного химического состава химическими методами синтеза из растворов [1]. Привлекательность данного метода синтеза заключается в возможности получения частиц с необходимыми дисперсными и функциональными характеристиками при использовании довольно простого оборудования, не требующего высоких энергетических затрат, что открывает перспективу коммерческого использования полученных материалов.

Одним из известных химических методов получения монодисперсных наноразмерных частиц является массовая кристаллизации с использованием метода контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) [1]. Данный метод массовой кристаллизации монодисперсных частиц труднорастворимых соединений применяется в том случае, когда необходимое соединение может быть получено по реакции обмена при смешении растворов солей, содержащих компоненты труднорастворимого соединения. Контроль основных параметров синтеза: концентрация растворов реагентов, условия перемешивания, температура синтеза, присутствие модификаторов роста позволяет в условиях массовой кристаллизации получать частицы заданного состава и формы с возможностью в широких пределах варьировать их дисперсные характеристики. Метод КДК получил широкое распространение для получения монодисперсных частиц галогенидов серебра сложного состава и формы [1; 2].

Для синтеза частиц диоксида титана (TiO_2) традиционно используется золь-гель метод синтеза с последующей гидротермальной обработкой осадка. В основе золь-гель метода синтеза лежит реакция гидролиза водорастворимых солей титанила с образованием труднорастворимых частиц гидратированного диоксида титана (ГДТ), который в процессе старения в условиях повышенной температуры и давления превращается в кристаллический TiO_2. В отличии от метода КДК реакция гидролиза мало зависит от условий перемешивания.

Настоящая работа посвящена разработке метода получения наноразмерных порошков TiO_2 из частиц ГДТ, осажденного в условиях контролируемой двухструйной кристаллизации из органоминерального титансодержащего раствора на основе дистиллированной воды, этилового спирта и хлорида титана, и водного раствора аммиака. Стабильность дисперсионных характеристик образующихся частиц ГДТ в ходе синтеза обеспечивается стабилизирующей ролью адсорбированных неорганических ионов и молекул поверхностно активных веществ (ПАВ), присутствующих в реакционной среде. На рис. 1. представлена схема установки синтеза методом КДК.

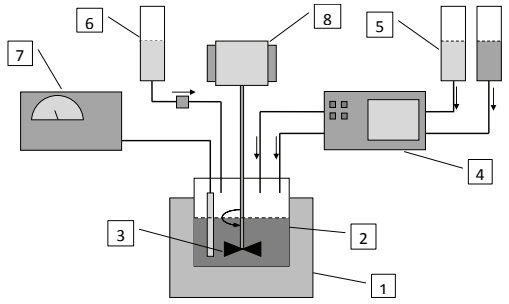


Рис. 1. Схема установки контролируемой двухструйной кристаллизации: 1 – термостат; 2 – реактор; 3 – механическая мешалка; 4 – перистальтический насос; 5 – емкости с реагентами; 6 – добавочный раствор для поддержания pH; 7 – pH-метр с системой электродов; 8 – мотор

I. Выбор предшественника и исходных реагентов для синтеза TiO_2 в структурной модификации анатаз

Отличительной особенностью химических методов синтеза TiO_2 является многостадийность с обязательными стадиями получения соединения предшественника и дальнейшей его термической обработкой с целью дегидратации с превращением в кристаллический TiO_2. Длительность и трудоемкость получения TiO_2 в ходе химических методов синтеза связана с необходимостью промывания осадка прекурсора от удерживаемых им в связанном состоянии адсорбированных катионов и анионов.

Для получения частиц TiO_2 соединением предшественником является ГДТ $TiO_2 \cdot nH_2O$. В зависимости от условий получения гидроксид титана может содержать переменные количества связанных с атомом титана групп-OH, структурную воду, кислотные остатки и адсорбированные катионы. Окончательная структура частиц ГДТ формируется в результате сложных процессов гидролиза, поликонденсации и старения с приобретением ими устойчивого каркасного строения [3]. В связи с этим химическая природа реагентов, используемых для синтеза предшественника, как и условия его получения оказывают значительное влияние на дисперсность, морфологию и свойства частиц TiO_2, кроме того, известно, что термическое разложение предшественника с определенными геометрическими размерами и формой приводит к образованию псевдоморфозы получаемого соединения в виде пористого компактного образования, сохраняющего геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника [4; 5]. Поэтому для получения наноразмерных частиц TiO_2 с использованием метода КДК прежде всего необходимо было

выбрать исходные реагенты и условия синтеза для получения наноразмерных частиц предшественника. В настоящей работе TiO_2 получали из частиц ГДТ, старение которых происходило в растворе, содержащем ПАВ, неорганической – хлорид аммония и органической – этиловый спирт природы.

Выбор катиона аммония обоснован возможностью его удаления в ходе термической обработки прекурсора. С другой стороны, катионы аммония обладают стабилизирующими свойствами по отношению к наноразмерным частицам. Стабилизирующие свойства солей аммония традиционно использовались в технологии синтеза пигментного TiO_2 для получения «зародышей».

Руководствуясь логикой уменьшения стадийности процесса синтеза в качестве аниона были выбраны хлорид ионы, т. к. их термическое удаление, протекает при наиболее низкой температуре 350 ^oC.

Непосредственное использование тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в качестве реагента осложнено высоким экзотермическим эффектом реакций с его участием. А из-за возможности образования летучих соединений ионы хлора считаются слабым стабилизатором для сдерживания фазового перехода метастабильного анатаза в рутил [6]. С другой стороны, использование тетрахлорида титана для синтеза частиц TiO_2 позволяет управлять формированием кристаллической структуры TiO_2 простым изменением pH в ходе синтеза. Так известно, что при осаждении аммиаком из солянокислых растворов $TiCl_4$ при pH < 2 формируется TiO_2 в кристаллической модификации рутил, в диапазоне pH от 2 до 5 образуется TiO_2 со структурой анатаза, а из щелочной среды получаются рентгеноаморфные частицы TiO_2.

Распространенным реагентом для синтеза TiO_2 также является сульфат титанила, из растворов которого продукты со структурой рутила не образуются. Однако, частицы анатаза, полученные в присутствии сульфат ионов имеют пониженную фотокаталитическую активность [7]. Поэтому на начальном этапе работы при выборе состава титансодержащего реагента, который бы удовлетворял условиям получения наноразмерного TiO_2 в модификации анатаз с оптимальными фотокаталитическими свойствами и при этом позволял использовать для синтеза метод КДК было проведено предварительное исследование, направленное на выбор оптимального состава реагентов. Оказалось, что всем заданным условиям удовлетворяет органоминеральный титансодержащий раствор, приготовленный на основе дистиллированной воды, этилового спирта и хлорида титана [8–11]. Присутствие этилового спирта обеспечивает дополнительную коллоидную защиту частиц осаждаемого ГДТ. Выбранные в качестве реагентов для синтеза методом КДК водно-спиртовые растворы аммиака и тетрахлорида титана, позволяют в широких пределах варьировать концентрацию ионов титана в растворе, что позволяет оптимизировать условия синтеза для получения частиц различной дисперсности, морфологии и фазового состава. Значение pH синтеза задавали и поддерживали с помощью раствора аммиака.

Схема получения кристаллического TiO_2 приведена на рис. 2.

Получение частиц ГДТ методом КДК:

$$[TiCl_4 + NH_4OH]_{ПАВ,\ pH} \rightarrow [Ti(OH)_4\downarrow]_{ПАВ,\ pH}$$

↓

сушка осадка (60-80 °C)

↓

термическая обработка осадка (500-800 °C)

↓

нанокристаллический TiO_2 (анатаз)

Рис. 2. Схема получения кристаллического TiO_2

II. Выбор условий синтеза

Условия синтеза частиц ГДТ должны обеспечивать получение однородных по составу и форме частиц с высокой удельной поверхностью. Из теории массовой кристаллизации известно, что высокая дисперсность системы достигается использованием высококонцентрированных растворов реагентов. Монодисперсность частиц зависит от равномерности подачи растворов компонентов при высокоэффективном перемешивании реакционной смеси. Поэтому синтез частиц ГДТ методом КДК осуществляли при контролируемом смешение эквимолярных растворов реагентов в растворе ПАВ, обеспечивающего сохранение размеров получаемых частиц ГДТ в течение старения их поверхности, отделения и сушки осадка. Контролируемыми параметрами смешивания были: скорость подачи растворов реагентов, условия термостатирования реакционной среды, содержащей ПАВ, эффективность перемешивания в реакторе. Особое внимание уделялось контролю pH в реакционной среде, т. к., величина pH влияет на формирование фазового состава TiO_2, диапазон значений pH варьировали от 7 до 10 ед.

Исходные реагенты: 4,5 М водно-спиртовый раствор NH_4OH и 4,5 М водно-спиртовый раствор $TiCl_4$. В роли ПАВ-стабилизаторов частиц ГДТ в растворе использовали NH_4Cl и этиловый спирт. Необходимое значение pH задавали раствором NH_4OH перед началом подачи реагентов и поддерживали постоянным в ходе всего синтеза. Растворы реагентов подавали в термостатируемый при 20 °C реактор перистальтическим насосом со скоростью 4 мл/мин. Скорость перемешивания реакционной смеси – W = 1000 об/мин. Перемешивание осуществлялось механической мешалкой типа «беличье колесо». Старение частиц ГДТ – 30 мин.

Гель ГДТ высушивали при T = 60–80 ^oC. Затем кальцинировали в муфельной печи при температурах: 500, 700 и 800 ^oC, скорость нагрева печи 10 град/мин. Таким образом были получены порошкообразные образцы TiO_2.

Фазовый состав полученных образцов исследован на дифрактометре ДР-02 «РАДИАН» на CuK_α-излучении. Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по формуле Шерера. Морфологические характеристики образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии. Удельные поверхности образцов определены методом тепловой десорбции азота с использованием

анализатора удельной поверхности Sorbi M. Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов приведены в таблице.

Таблица

Фазовый состав и удельная поверхность порошков TiO_2

pH синтеза	T, °C	Содержание, анатаза, %	$S_{уд}$ м^2/г
7	500	100	140
	700	100	90
	800	100	80
8	500	100	120
	700	96	80
	800	95	60
9	500	100	120
	700	94	90
	800	99	500
10	500	100	160
	700	95	100
	800	28	50

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии частиц порошка TiO_2.

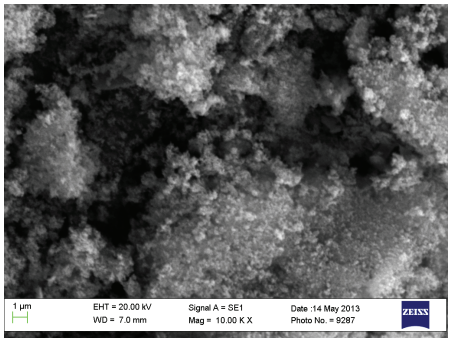


Рис. 2. Электронная-микрофотография частиц порошка TiO_2

Электронно-микроскопические исследования показали (рис. 3), что порошок TiO_2 состоит из наноразмерных частиц, агрегированных в пористые структуры неопределенной формы. Анализ рентгенограмм позволил установить, что соотношение между количеством аморфных и кристаллических частиц в полученных образцах различно в зависимости от условий синтеза и термолиза. По данным РФА, с учетом интенсивности рефлексов было установлено, что при температуре дегидратации 500 °C изменение величины pH синтеза от 7 до 10 не приводит к росту степени кристалличности частиц TiO_2, все образцы содержат около 50 % анатаза со значительным содержанием аморфного TiO_2. Увеличить долю кристаллических частиц в порошке TiO_2 удалось с увеличением температуры при одновременном снижении pH. При температуре дегидратации 700 °C и высоких значениях pH (pH = 10 и pH = 9) наблюдается образование фазы рутила в количестве, не превышающем 5%. Доля кристаллических частиц в порошке увеличивается с уменьшением величины pH, при pH = 8 и pH = 7 образцы состоят только из кристаллических частиц фазы анатаз. При температуре 800 °C, фаза рутила появляется в образцах с pH = 8. При pH = 7 были получены образцы TiO_2 состоящие только из кристаллических частиц в кристаллической модификации анатаз с ОКР=24 нм, стабильные в интервале температур 700–800 °C.

Получаемые порошки обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к органическим красителям, что демонстрирует перспективу их использования в процессах очистки воды от органических поллютантов.

Литература

1. Ларичев Т.А. и др. Массовая кристаллизация в неорганических системах. Кемерово: КемГУ, – 2013. – 175 с.

2. Физико-химические процессы в светочувствительных системах / под ред. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В., Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н. – М.; Кемерово, 2011. – 339 с.

3. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник для студ. высш. учеб. Заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издат. центр «Академия», 2008. – 352 с.

4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел: пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

5. Ремпель А.А. Успехи химии. – 2007. – № 5(76). – С. 474–500.

6. Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – 76(5). – С. 474–500.

7. Локшин Э.П. Термостойкость и фотокаталитическая активность модифицированного анионами диоксида титана / Э.П. Локшин, Т.А. Седнева, А.Т. Беляевский, В.Т. Калинников // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» Санкт-Петербург, 11–14 ноября 2007 г. – СПб., 2007. – С. 270–272.

8. Иванов В.К. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO2 / В.К. Иванов, В.Д. Максимов, А.С. Шапорев, А.Е. Баранчиков, Б.Р. Чурагулов, И.А. Зверева, Ю.Д. Третьяков // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 184–189.

9. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В. и др. // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2013. – №2-1(54). – С. 249–255.

10. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Титов Ф.В., Ларичев Т.А. // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 292–295.

11. Stepanov A.Y., Sotnikova L.V., Vladimirov A.A., Dyagilev D.V., Larichev T.A. // Advanced Materials Research. – 2013. – Т. 704. – С. 92–97.

12. Патент РФ № 2014132536, 06.08.2014.

13. Сотникова Л.В., Дудникова Ю.Н., Степанов А.Ю. и др. // Южно-Сибирский научный вестник. – 2013. – № 1 (3). – С. 47–52.

14. Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев В.М. и др. // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55, № 6. – С. 1208–1215.

ЭФФЕКТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ БИОГЕННОГО ФЕРРИГИДРИТА

Ю.Л. Гуревич[1], Э.А. Петраковская[2], А.С. Романченко[3], О.В. Цибина[4], Л.В. Кашкина[4], О.П. Стебелева[4], М.И. Теремова[1,3]

[1] Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: btchem@mail.ru

[2]Институт физики СО РАН им. Л.В. Киренского, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/ e-mail: rsa@iph.krasn.ru

[3]Институт химии и химической технологии КНЦ СО РАН, 660036, Академгородок, 50/24, e-mail: romaas82@mail.ru

[4]ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр.Свободный 79, e-mail: opstebeleva@mail.ru

Широко распространенный в природных средах ферригидрит (гидроксид железа) принимает активное участие в круговороте железа, миграции тяжелых металлов и металлоидов, и трансформации органических веществ [1]. Он представляет собой первую фазу кристаллизации аморфного железа, образует композиты с ионами других химических элементов и органических соединений. В клетках живых организмов, растений и бактерий железо в форме ферригидрита аккумулирует ферритин (белок), который выполняет функцию обменного депо и детоксикации Fe^{3+}.

Ферригидрит отличается минимальными размерами в сравнении с другими гидроксидами и оксидами железа и в силу этого обладает повышенной удельной площадью поверхности и реакционной способностью. В то же время он характеризуется плохой упорядоченностью структуры. Очевидно, поэтому небольшие изменения условий получения синтетического ферригидрита (pH и концентрация раствора предшественников, порядок смешивания реагентов, интенсивность перемешивания, способ сушки и др.) приводят к хорошо регистрируемым изменениям его магнитных, сорбционных и каталитических свойств [2]. В связи с этим, несмотря на широко известные способы синтеза гидроксидов и оксидов железа, их совершенствованию и разработке новых методов получения их, том числе ферригидрита, уделяется повышенное внимание.

В настоящей работе исследуется влияние гидродинамического диспергирования на магнитные и сорбционные свойства ферригидрита, синтезированного в культуре аэробных бактерий. В зависимости от энергии воздействия диспергирование наноразмерных материалов может приводить к принципиально различным эффектам – дезагрегации агломератов [3, 4] и инициации сонохимических процессов на поверхности наночастиц [5, 6, 7, 8]. Механизм образования биогенного ферригидрита подобен физико-химическому осаждению ионов железа в растворах, в том числе в виде ферригидрита, гетита, гематита, магнетита и др. [9]. Поэтому выявление эффектов влияния этого технологического параметра получения на свойства ферригидрита может быть перенесено на других гидроксиды и оксиды.

Объекты и методы. Наночастицы биогенного гидроксида железа (ферригидрита) получали в культуре аэробных бактерий Delftia tsuruhatensis [9]. Бактерии культивировали в периодическом режиме на минеральной среде, содержащей азот фосфор, калий, серу, магний и цитрат железа. Наночастицы отмывали от бактерий, солей и внеклеточных продуктов метаболизма и выделяли в виде преципитата. Затем преципитат диспергировали в бидистиллированной воде ультразвуком в течение 5 мин. (22 кГц, 8 Вт/см^2, генератор Волна-М, Россия) и центрифугировали при 18 500 g в течение 30 мин. Конечный продукт представляет собой коллоидный раствор, в котором около 90 % наночастиц имеют радиус 1–5 нм [9, 10]. По данным мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа железо находится в форме ферригидрита [10].

Золи биогенного ферригидрита подвергали дополнительно гидродинамическому диспергированию в миксере роторного типа [11]. Энергия воздействия при 10 000 об/мин двухлопастной крыльчатки с клиновидным профилем создавала эффект кавитации (кавитационное число до χ = 0,05). Обработку вели в течение 240 и 600 секунд. Обработка золей ультразвуком при 22 кГц в течение 5 мин энергетически менее интенсивна и создает, главным образом, режим дезагрегации кластеров наночастиц.

Дисперсную структуру коллоидных растворов наночастиц анализировали методами динамического рассеяния света (Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments, UK, He-Ne лазер, λ = 632,8 нм). Коллоидные растворы наночастиц сушили при 60 ^{o}C в течение 20 часов и получали сухие образцы для исследования химического состава поверхности, магнитных и сорбционных свойств. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывали на спектрометре SPECS (Германия) при возбуждении немонохроматизированным излучением Al Kα рентгеновской трубки и при энергиях пропускания полусферического энергоанализатора PHOIBOS 150 MCD9 равных 20 эВ и 8 эВ. Магнитные свойства наночастиц биогенного ферригидрита характеризовали методом электронного магнитного резонанса (ЭМР). Спектры снимали на спектрометрах 3 см диапазона SE/X – 2544 и Elexys E580 Bruker при температурах 295 К, 130 К и 77 К.

Сорбционные свойства биогенного ферригидрита тестировали по сорбции ионов меди ($CuSO_4 \cdot 7H_2O$). С этой целью полученные порошки вносили в раствор меди с концентрацией 140 мг/л. Динамику сорбции определяли путем регулярного отбора

проб и измерений остаточной концентрации ионов меди на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Результаты и обсуждение

Магнитные свойства (ЭМР). Спектры ЭМР порошков биогенного ферригидрита, полученного с использованием ультразвукового и гидродинамического диспергирования золей (образцы 1 и 2, 3, соответственно), представлены на рис. 1.

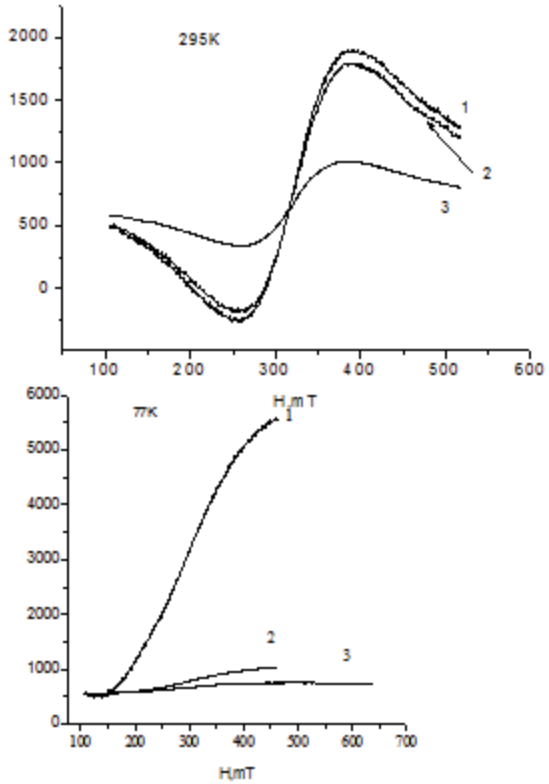


Рис.1.Спектры ЭМР порошков биогенного ферригидрита (1, 2 и 3 номера)

Высокоэнергетическое гидродинамическое диспергирование и кавитация приводят к выраженному изменению спектра ЭМР. Температурное поведение спектра типичное для наноразмерных частиц в суперпарамагнитном состоянии. На рис. 2 представлены значения g-фактора спектра при различных режимах диспергирования. Изменение g-фактора связано с изменением окружения атомов железа в структуре ферригидрита. Наиболее значительные структурные изменения происходят при 10 минутной гидродинамической обработке.

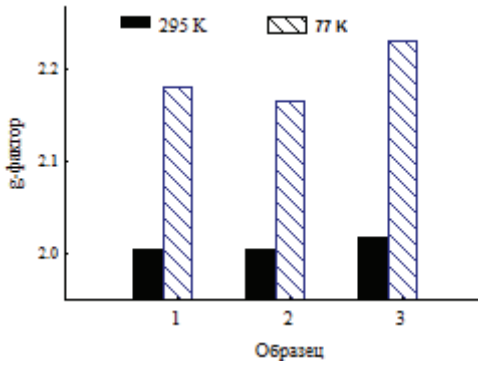


Рис. 2. Влияние интенсивности диспергирования золей на g-фактор (1, 2 и 3 номер образцов)

На рис. 3 видно, что площадь резонансной кривой, пропорциональная намагниченности частицы, резко изменяется при 5 мин воздействия кавитации. Увеличение времени кавитации в 2 раза практически не изменяет площадь спектра. Подобно изменяется (уменьшается) ширина линии, особенно при низкой температуре, что можно связать с уплотнением частиц и увеличением обменного взаимодействия. Но при 10 минутной кавитации этот процесс изменяется и проявляется небольшая неоднородность.

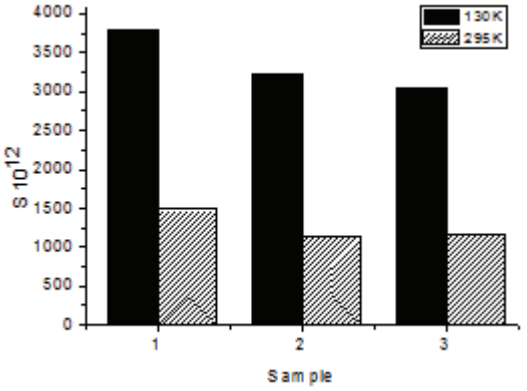


Рис.3.Влияние интенсивности диспергирования золей на площадь спектра (1, 2 и 3 номер образцов)

Спектры ЭМР отражают свойства наночастиц частица в порошках представляет собой агрегат из множества наночастиц. Размеры агрегатов и упаковка в них наночастиц зависят от дисперсной структуры и параметров технологии получения золей, при высушивании которых получаются образцы для исследований. Соответственно спектры чувствительны к интенсивности диспергирования и кавитации.

Анализ сорбционных свойств. Результаты определения влияния гидродинамического диспергирования коллоидного раствора биогенного ферригидрита на сорбцию ионов меди при малых временах контакта с образцами порошков №№ 1–3 показаны на рис. 4.

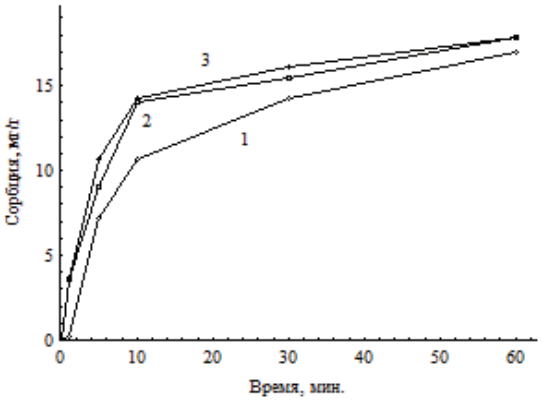


Рис.4.Динамика извлечения меди в начальный период контакта с биогенным ферригидритом (1, 2 и 3 номера образцов)

Как видно на рис. 4, начальная скорость адсорбции ионов меди возрастала при повышении интен-

сивности диспергирования золей (ультразвуковое (1) и времени гидродинамической обработки (2 и 3)), при высушивании которых получали порошки. По эффективности извлечения ионов меди в период до 30–60 мин образцы располагаются в порядке 1–2–3. Порошки, полученные из золей, подвергавшихся гидродинамическому диспергированию, были более эффективны и при продленном контакте с сорбатом. При времени контакта 30 ч образцы биогенного ферригидрита №№ 1 и 2 извлекали около 33 % ионов меди, тогда как сорбционная емкость образца 3 оказалась выше на 19 % (извлечение составило 39,3%). Сорбционная емкость образцов 2 и 3 составила 44,6 и 54,3 мг Cu(II)/г биогенного ферригидрита, соответственно.

Характер изменения pH растворов сульфата меди с образцами 1–3 также был неодинаков (рис. 5). Золи биогенного ферригидрита имеют слабощелочную реакцию. Поэтому в начальный период контакта с сорбатом наблюдается кратковременное увеличение pH, затем происходит снижение. В растворе с порошком № 1 (полученным из золя после диспергирования ультразвуком) показатель pH возрастал в течение 30 мин и затем снижался при длительном контакте с сорбатом (5,9 и 5,67 ед. pH). В растворах с образцами гидродинамической обработки №№ 2 и 3 увеличение pH наблюдалось в течение 5 мин (до 5,90 ед. pH) и последующее снижение было значительно больше (до 5,29 и 5,39 ед. pH, соответственно). По конечным значениям pH растворов испытанные образцы располагаются в порядке 1 – 3 – 2.

Известно, что в экспериментах по сорбции катионов гидроксидами и оксидами pH растворов снижается пропорционально их аккумулированию сорбентом [12]. С учетом этой закономерности эффективность извлечения меди возрастает в порядке 1–3–2. Также как и прямые измерения сорбции, динамика pH растворов свидетельствует о более высокой эффективности порошков полученных с использованием интенсивного диспергирования золей биогенного ферригидрита.

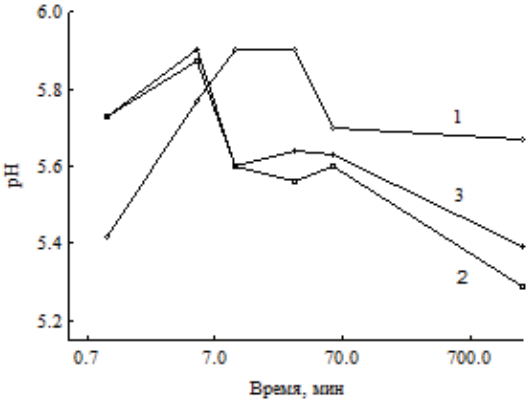


Рис. 5. Динамика pH раствора $Cu(SO_4)$ (1, 2 и 3 – обозначение образцов)

Динамика адсорбции ионов меди на биогенный ферригидрит имеет двухфазный характер. Первую фазу продолжительностью до 10–20 мин характеризует быстрая адсорбция, а вторую относительно медленное гидролитическое осаждение меди на поверхности наночастиц. Двухфазный характер удаления катионов металлов гидроксидами железа и алюминия из растворов отмечали в работе [13].

В качестве центров адсорбции выступают функциональные группы ферригидрита и органической фазы композита [14; 15]. Очевидно, их концентрация зависит от дисперсной структуры золей и порошков ферригидрита. Для фазы осаждения катионов определяющим фактором служат поверхностные свойства наночастиц, которые инициируют этот процесс. Они обусловлены концентрацией и видами центров адсорбции на поверхности биогенного ферригидрита и его реакционной активностью. Состояние поверхности наночастиц биогенного ферригидрита характеризовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – РФЭС.

В связи с этим отметим не последовательный порядок изменение характеристик биогенного ферригидрита – сорбции ионов меди в период свыше 30–60 мин и g-фактора (рис. 2, 77K). С изменением электронной структуры наночастиц биогенного ферригидрита, в ответ на интенсивность диспергирования и кавитации, связано изменение не только магнитных характеристик (резонансное поле, g-фактор и др.), но и их реакционная способность.

Дисперсная структура золей. Влияние интенсивности диспергировании на дисперсную структуру золей, при высушивании которых получены порошки биогенного ферригидрита, показывает рис. 6.

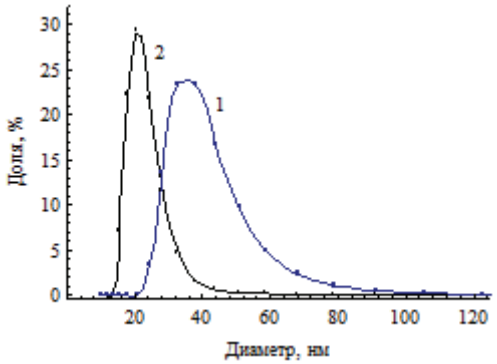


Рис. 6. Дисперсная структура золей биогенного ферригидрита (1 – диспергирование ультразвуком, 2 – гидродинамическое, 4 мин)

На рис. 6 показан гидродинамический диаметр частиц, взвешенных по отношению к их общей численности. Этот вариант представления данных наиболее адекватен удельной поверхности частиц (сорбента). Здесь видно полидисперсную структуру золей и снижение среднего диаметра частиц (модальные значения 40,3 и 23,0 нм) в ответ на интенсивное диспергирование. Такой сдвиг в дисперсной структуре был бы достаточен, чтобы объяснить приведенное выше увеличение сорбционной емкости биогенного ферригидрита, если не учитывать ряд ограничений.

Диаметр наночастиц биогенного ферригидрита находится в пределах 2–10 нм по данным малоуглового рентгеновского рассеяния [9; 10] и просвечивающей электронной микроскопии [1; 16; 17].

Ясно, что большая часть наночастиц в золях (на рис. 6) находится в наноразмерных агрегатах. Это же самое отмечено в работах [18, 19]. Превышение гидродинамического диаметра частиц над их физическим размером не изменяет этот вывод.

Вместе с этим известен обратный эффект, когда в результате диспергирования ультразвуком наночастицы и небольшие кластеры агрегируют [3]. Кроме этого нужно учитывать изменения в дисперсной структуре, которые происходят при высушивании [19].

Плотность упаковки наночастиц в агрегатах после высушивания может быть различной в зависимости от размеров агрегатов и концентрации наночастиц коллоидном растворе. При плотной упаковке снижается пористость зерен в порошках и сорбция ионов и молекул [3; 19], часть поверхности наночастиц становится недоступной для адсорбции. В этом случае интенсивное диспергирование (ультразвуковое или гидродинамическое) должно приводить к увеличению площади доступной для сорбата поверхности. Однако, для золей частиц диаметром в десятки нанометров этот эффект относительно небольшой для агрегатов частиц с размерами в несколько десятков нанометров, т. к. удельная площадь поверхности частиц гиперболически зависит от их размеров. Площадь частиц многократно возрастает при снижении диаметра частиц менее 4–6 нм [17].

При высушивании золей площадь адсорбирующей поверхности, очевидно, сильно снижается. Тем не менее, при всех этих ограничениях увеличение площади поверхности в результате гидродинамического диспергирования может быть достаточно, чтобы увеличить сорбционную емкость и извлечение на 10–30 %.

Изменение дисперсной структуры золей, обработанных в гидродинамическом кавитаторе, приводит к визуально видимому уменьшению размеров зерен сухих порошков. Однако эффект диспергирования недостаточен, чтобы его можно было считать определяющим для исключительно высокой сорбционной емкости высушенных образцов биогенного ферригидрита, которая наблюдалась в экспериментах (0,5–2,5 г Cu/г и выше в растворах с концентрацией сульфата меди 1–2 г/л) [9]. Вероятно, столь высокая сорбционная емкость в большей степени обусловлена реактивностью поверхности наночастиц.

Изменение дисперсной структуры золей и, соответственно, сухих образцов, которое может быть вызвано гидродинамической кавитацией и диспергированием, отражается на межчастичных взаимодействиях. Вероятно, это проявляется в наблюдаемых изменениях спектров ЭМР.

При интенсивном диспергировании преципитатов гидроксидов железа может возникать режим кавитации. Температура в кавитационных пузырьках в этом режиме достигает нескольких тысяч градусов Кельвина, а давление сотни атмосфер.

Естественно ожидать, что экстремально высокие значения температуры и давления оказывают значительное влияние на химический состав поверхности и структуру наночастиц.

Это подтверждают результаты сравнения данных о состояния поверхности образцов полученных с использованием ультразвукового и гидродинамического диспергирования и кавитации, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 6 и 7, табл. 1).

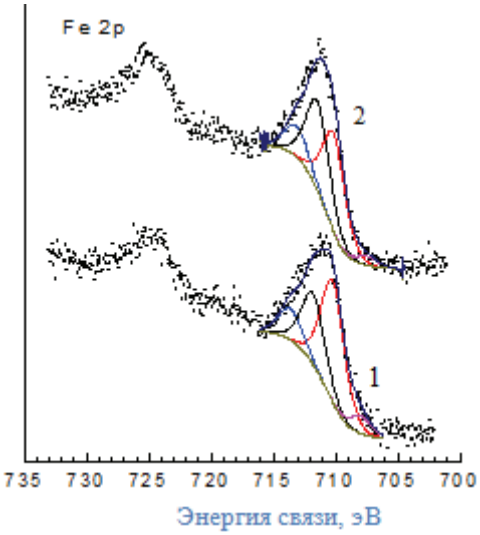


Рис. 7. Спектр Fe(2p) биогенного ферригидрита, полученного с использованием ультразвукового (1) и гидродинамического диспергирования (2)

Железо обоих образцов представлено четырьмя мультиплетами. Идентификация их и отнесение к определенным химическим связям затруднительна в виду множественности и неоднозначности интерпретаций. Тем не менее, это разложение экспериментального спектра дает сравнительную характеристику влияния интенсивного диспергирования и кавитации. Все 4 позиции железа в образце 2 характеризуются меньшей энергией связи, чем в образце 1. В результате гидродинамической обработки доля атомов железа, находящихся в соединениях с наименьшей энергией связи, снизилась на 23,48%. Железо в этих (двух) мультиплетах находится в более восстановленном состоянии (710,11–707,49 eV). Наибольшее изменение содержания (–77,87 %) произошло с железом, которое находится в соединениях с энергией связи 707,953 eV. Одновременно уменьшилась собственно энергия связи (707,4910 eV, Δ= –0,462 eV). Мы предполагаем, что атомы железа в позициях Fe3 и Fe4 находятся в поверхностном слое наночастиц и оказывают влияние на их упаковку в агрегатах и межчастичные взаимодействия.

Органический углерод находится в трех функциональных группах – углеводородных, карбоксильных и гидроксильных. В результате гидродинамической кавитации золей доля карбоксильной группы увеличилась на 18,6 %, а доля гидроксильной группы уменьшилась на 17,5 %. Суммарная их доля составляла 12,69 (образец 1) и 13,83 (образец 2).

Считается, что рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия характеризует состояние атомов на поверхности частиц в слое толщиной около 1 нм. В связи с этим заметим, что для частиц радиусом 1–5 нм приповерхностный слой в значительной степени характеризует наночастицы во всем объеме.

Следовательно, найденные изменения химического состояния поверхности биогенного ферригидрита затрагивают структуру наночастиц в целом.

В целом показано, что сорбционные и магнитные свойства наноразмерного биогенного ферригидрита высокочувствительны к методу и интенсивности диспергирования при получении золей и выделения из них порошков (сорбентов).

Авторы выражают благодарность Ю.Л. Михлину за ценные советы и замечания, С.В. Маркову за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Jambor J.L., Dutrizac J.E. // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 2549–2585.

2. Liu H., Wang Y., Ma Y., Wei Y., Pan G. // Chemosphere. – 2010. – V. 79. – P. 802–806.

3. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Копица Г.П., Григорьев С.В., Pranzas P.K. // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 5. – С. 917–922.

4. Poulin S., Franc R., Moreau-Bélanger L., Sa E. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 10711–10718.

5. Suslick K.S. // Science. – 1990. – V. 247, No. 4949. – P. 1439–1445.

6. Bang J.H., Suslick K.S. // Adv. Mater. – 2010. – V. 22. – P. 1039–1059.

7. Dang F., Kato K., Imai H., Wada S., Haneda H., Kuwabara M. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2010. – V. 17. – P. 310–314.

8. Schwertmann U., Cornell R.M. // The Iron Oxides, second ed. – WILEY-VCH. – New York, 2000.

9. Теремова М.И., Петраковская Э.А., Романченко А.С., Тузиков Ф.В., Гуревич Ю.Л., Цибина О.В., Якубайлик Э.К., Абхилаш: сб. докладов III Межд. конгресса «Цветные металлы – 2011». – Красноярск, 2011. – С. 333–337.

10. Ладыгина В.П., Пуртов К.В., Баюков О.А., Столяр С.В., Тузиков Ф.В., Гуревич Ю.Л. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры: материалы // V Ставеровские чтения. – Красноярск, 2009. – С. 431–433.

11. Кулагин В.А. Межвузовский сборник. – Красноярск: КрПИ, 1992. – С. 134–140.

12. Kinniburgh D.G. // European J. Soil Sci. – 1983. – V. 34. – Issue 4. – P. 759–768.

13. Karthikeyan K.G., Elliott H.A., Chorover J. // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – 209. – P. 72–78.

14. Moon E.M., Peacock C.L. Geochim. Cosmochim. Acta. – 2012. – V. 92. – P. 203–219.

15. Пивоваров С.А., Лакштанов Л.З. Электронная публикация: http://ecology.iem.ac.ru/article_1/ index. html. – 1998.

16. Janney D.E., Cowley J.M., Buseck P.R. // Clays Clay Miner. – 2000. – V. 48, No. 1. – P. 111–119.

17. Villalobos M., Antelo J. // Rev. Int. Contam. Ambie. – 2011. – V. 27 (2). – P. 139–151.

18. Gilbert B., Lu G., Kim C.S. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 313. – P. 152–159.

19. Gilbert B., Ono R.K., Ching K.A., Kim C.S. // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 339, No. 2. – P. 285–295.

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНАЯ НАНОСИСТЕМА ИК-ПВС/Fe-Co: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачева, Л.М. Земцов*, Д.Г. Муратов**
ФГБОУ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: raver.vasiljev@mail.ru
*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991, ГПС-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29, e-mail: muratov@ips.ac.ru

Возросший в последнее десятилетие интерес исследователей к изучению способов получения, структуре и свойствам наноразмерных систем обусловлен многообразием и уникальностью вариантов их практического применения. Изучение особенностей формирования таких материалов, структурных характеристик и функциональных свойств наносистем в зависимости от условий получения является важной задачей, решение которой открывает возможности управления структурой и, как следствие, их свойствами.

Целью данной работы было получение и исследование фазообразования, морфологии, дисперсности и магнитных свойств наночастиц твердого раствора FeCo, диспергированных в углеродной матрице, в зависимости от интенсивности ИК-отжига.

I. Получение

Металл-углеродные наносистемы получались в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе поливинилового спирта (ПВС) и гидронитратов железа и кобальта ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) при 5 температурах (300, 400, 500, 600, 700 °C). Прекурсор готовился путем совместного растворения в воде ПВС, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Концентрация ПВС в воде составляла 5 % масс., суммарная концентрация металлов – 20 % масс. от полимера, соотношение металлов Fe : Co = 1 : 1.

Пиролиз проводился в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига [1]. ИК-отжиг осуществлялся в двухстадийном режиме: предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200 °C по 15 мин, в ходе которого происходит удаление растворителя и первоначальное структурирование ПВС, и основной отжиг в атмосфере аргона при требуемой температуре ИК-отжига. Время основного отжига при фиксированной температуре составляло 2 мин.

II Методы исследования

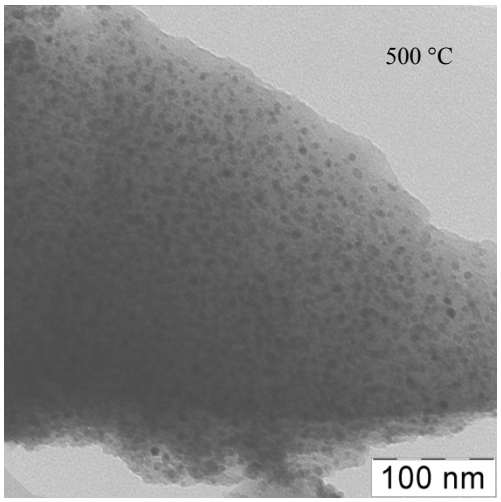
Морфология исследовалась методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронных микроскопов JEM-1011 и JSM 6700F, соответственно. Построение гистограмм осуществлялось по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях с помощью компьютерной программы MicrAn.

Для исследования фазового состава и структурных характеристик использовался рентгеновский дифрактометр «Дифрей – 401» на Cr-Kα излучении с фокусировкой по Брегу-Брентано. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и Фурье-анализа. В исследовании использовался также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [2].

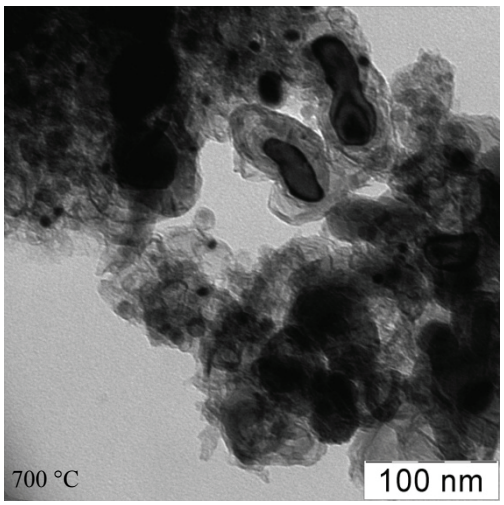
Магнитные характеристики наночастиц FeCo измерялись на вибрационном магнитометре ВМА-1 при комнатной температуре. В основе метода лежит индукционный способ измерения магнитных свойств.

III Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ-микрофотографии образцов, полученных при различных температурах. Отчетливо видны темные включения – металлические наночастицы, распределенные в более светлой, полупрозрачной углеродной матрице.



а



б

Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии образцов ИК-ПВС/Fe-Co, полученных при: а) 500 °C, б) 700 °C

Одиночные металлические частицы имеют форму, близкую к сферической. По результатам электронно-микроскопических исследований рассчитаны средние размеры частиц $D_{эл}$, представленные в табл. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рис. 2–3.

Таблица 1

Размерные и структурные характеристики фазы FeCo

T, °C	a, нм	$D_{эл}$, нм	$D_{окр}$, нм
500	0,2838	–	–
600	0,2852	6,(6)	7
700	0,2852	12	23

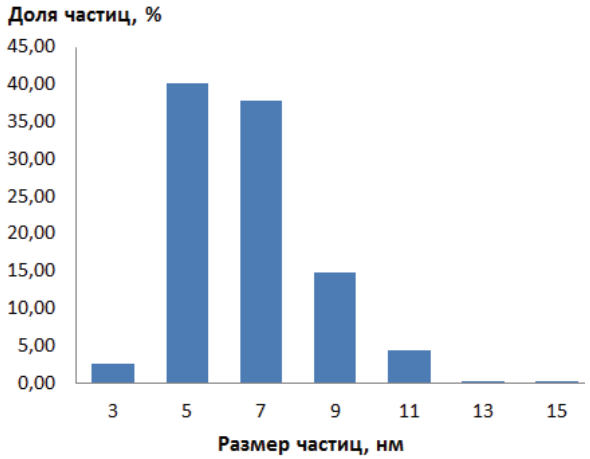


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц FeCo по размерам образца, полученных при 600 °C

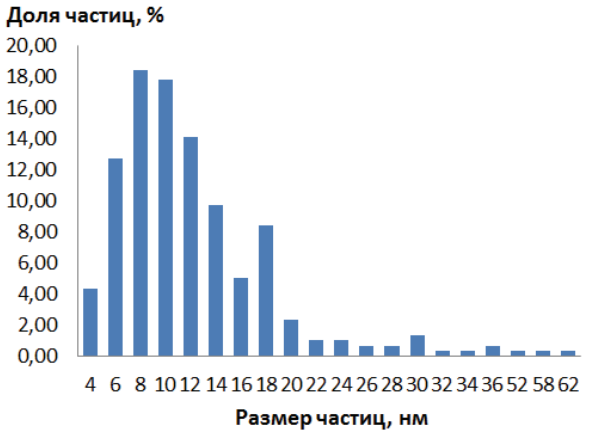
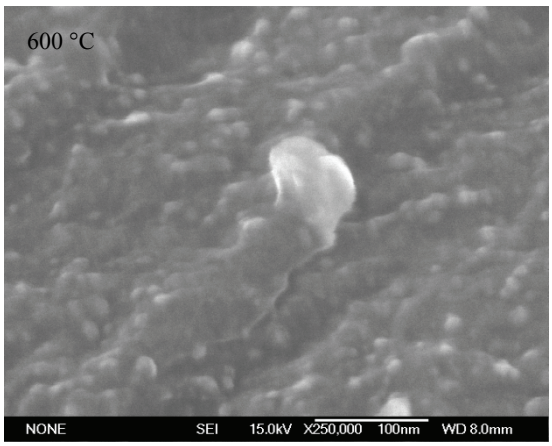


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц FeCo по размерам образца, полученных при 700 °C

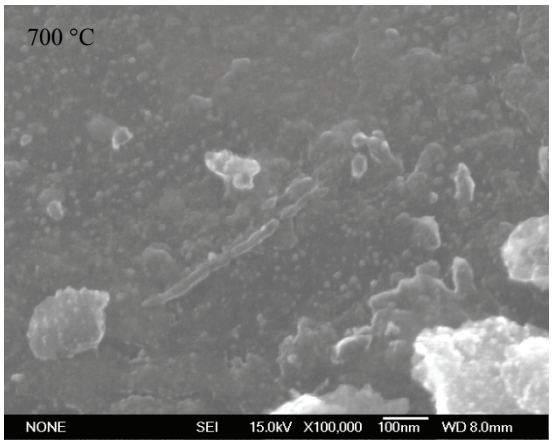
В наносистеме, синтезированной при 600 °C, 99,7 % частиц имеют размеры от 3 до 11 нм. В образце, полученном при 700 °C, 79 % частиц имеют размеры от 4 до 12 нм.

На рис. 4 представлены СЭМ-микрофотографии при большом увеличении, на которых видны металлические частицы с формой, близкой к сферической, локализованные на поверхности углеродной матрицы.

На рис. 5–7 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах отжига 400, 500 и 600 °C, соответственно. Рентгенофазовый анализ показал, что твердый раствор FeCo с ОЦК-решеткой начинает формироваться при температуре 400 °C. В диапазоне от 300 до 500 °C на дифрактограммах наблюдаются пики, соответствующие оксидам железа и кобальта, которые накладываются друг на друга. Начиная с 400 °C оксид кобальта уже не обнаруживается, поскольку он начинает восстанавливаться при 200 °C. Восстановление металлов происходит с участием водорода, который выделяется в процессе деструкции ПВС в процессе ИК-нагрева. В диапазоне от 300 до 500 °C в области углов 2θ = 20–40° заметно аморфное гало, которое обусловлено образованием графитоподобной структуры. Начиная с температуры 600 °C появляется пик, соответствующий графиту.



а



б

Рис. 4. СЭМ-микрофотографии образцов ИК-ПВС/Fe-Co, полученных при: а) 600°C, б) 700 °C

По данным рентгеноструктурного исследования установлено, что пики отражения FeCo в диапазоне от 600 до 700 °C имеют симметричную форму и не смещены относительно друг друга, тогда как при 500 °C пик смещен в сторону больших углов. На рис. 8 представлены пики, соответствующие максимальному по интенсивности пику твердого раствора FeCo, плоскость (110). Количество кристаллической фазы углерода увеличивается с ростом температуры. Одновременно происходят структурные изменения в твердом растворе FeCo, что обнаруживается по сужению пиков интенсивности (рис. 8).

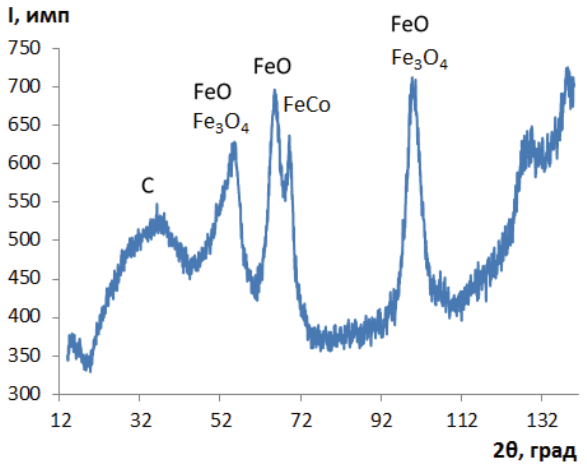


Рис. 5. Дифрактограмма ИК-ПВС/Fe-Co, полученного при 400 °С

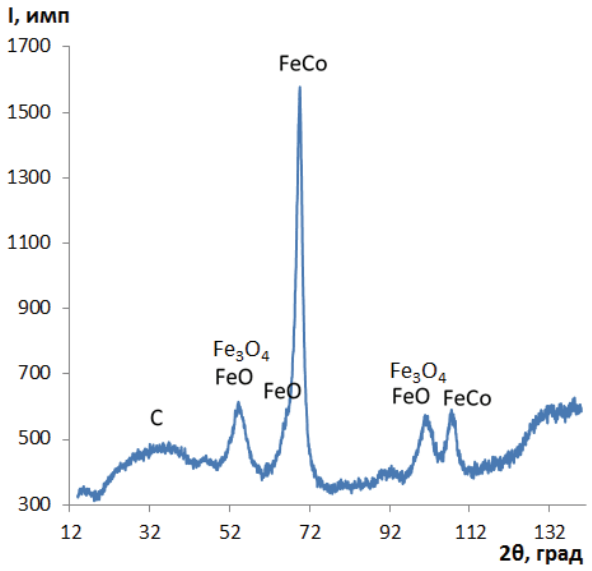


Рис. 6. Дифрактограмма ИК-ПВС/Fe-Co, полученного при 500 °С

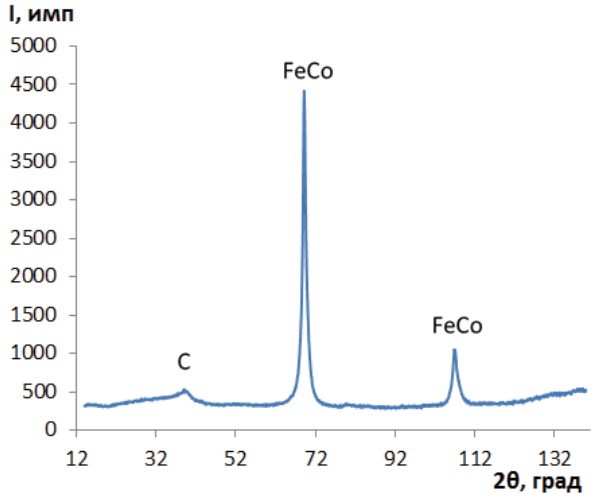


Рис. 7. Дифрактограмма ИК-ПВС/Fe-Co, полученного при 600 °С

Результаты расчета структурных характеристик фазы FeCo по данным рентгеноструктурного анализа, представленные в табл. 1, показали, что период решетки *a* в материале, размеры частиц которых находятся в наноразмерном состоянии, меньше, чем в массивном образце, что вызвано особенностями наносостояния металла.

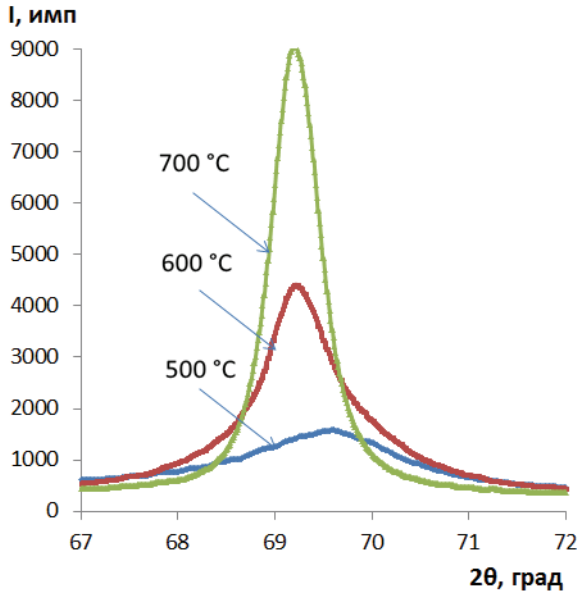


Рис. 8. Дифрактограммы ИК-ПВС/Fe-Co, полученных при T = 500–700 °С, плоскость (110) FeCo

По разнице периодов решетки железа в крупно- и нанокристаллическом состояниях определена предполагаемая зависимость для нанодисперсного материала, представленная на рис. 9, по которой была выполнена количественная оценка составов образующихся фаз твердого раствора. Значения периодов решеток чистого железа и твердого раствора FeCo для массивного образца были взяты из [3]. Для определения периодов решетки фазы Fe в наносостоянии были использованы образцы твердого раствора FeCo разного состава, полученные описанным выше методом. Методом экстраполяции было определено значение периода решетки фазы Fe в наносостоянии. Полученное значение *a* взято за начальную точку зависимости периода решетки твердого раствора Co в Fe в наносостоянии. Предполагается, что дальнейший ход графика аналогичен крупнокристаллическому состоянию.

По экспериментально определенным значениям периодов решетки (табл. 1) были определены составы твердых растворов исследуемых образцов, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Состав твердого раствора FeCo в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °С	Состав твердого раствора Fe : Co в массовых долях, %
500	30 : 70
600	50 : 50
700	50 : 50

По уширению дифракционных пиков методами аппроксимации и Фурье-анализа был осуществлен расчет размеров областей когерентного рассеяния $D_{ОКР}$. Расчет распределения ОКР по размерам проводился по методике Селиванова-Смыслова [2] и представлен на рис. 10. Наиболее узкое распределение и меньшие размеры ОКР имеет образец, полученный при 600 °С.

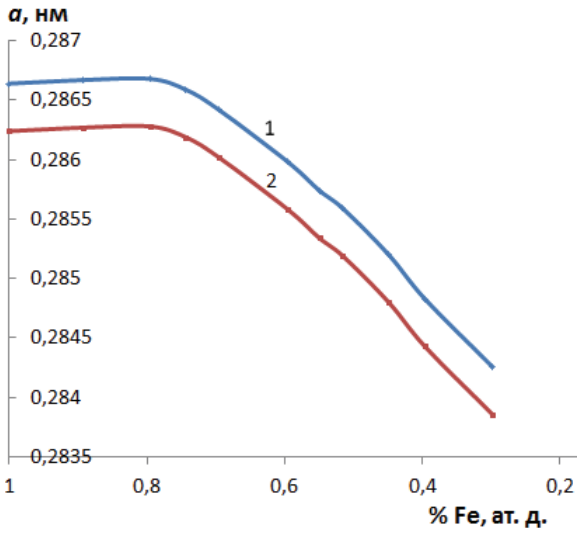


Рис. 9. Оценка периодов решетки системы FeCo; 1 – массивный образец, 2 – в углеродной матрице

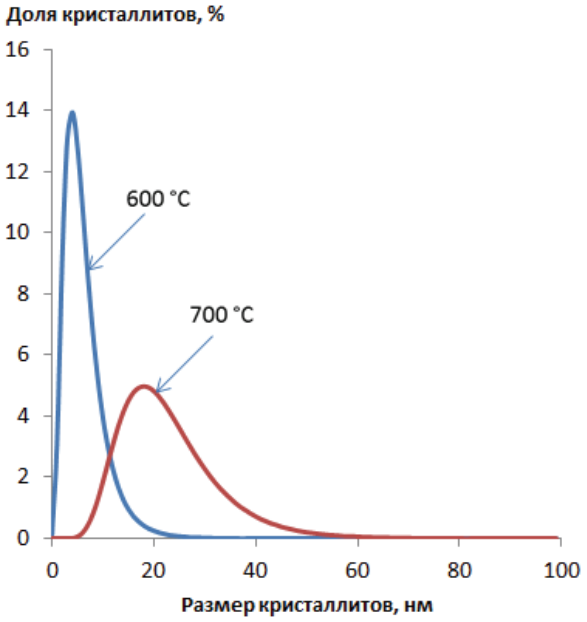


Рис. 10. Распределение кристаллитов по размерам

Для образца, полученного при 600 °С, можно сделать вывод о том, что частицы состоят из одного кристаллита. Для образца, отожженного при 700 °С, средний размер ОКР получился больше среднего размера частицы, что невозможно. Это объясняется тем, что при определении размеров частиц по ПЭМ-фотографиям многие крупные частицы не брались в расчет, поскольку их невозможно было идентифицировать как одну.

В табл. 3 представлены результаты исследования магнитных характеристик нанопорошков. С ростом температуры ИК-отжига наблюдается рост коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, что обусловлено изменением фазового состава и формированием твердого раствора FeCo.

Таблица 3

Магнитные характеристики нанопорошков системы C–Fe–Co

Температура отжига, °С	Коэрцитивная сила H_c, кА/м	Намагниченность насыщения M_s, А·м^2/кг	Остаточная намагниченность M_r, А·м^2/кг	Коэффициент прямоугольности M_r/M_s
300	7,6	0,5	0,03	0,06
400	11,8	4,6	0,90	0,20
500	9,2	27,6	4,00	0,15
600	12,2	65,4	9,90	0,15
700	43,9	73,9	19,50	0,26

Коэффициент прямоугольности для всех образцов получился меньше 0,5, из чего следует, что частицы нанопорошка неоднородны по размеру и изотропны.

На рис. 11 представлен график изменения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры ИК-отжига.

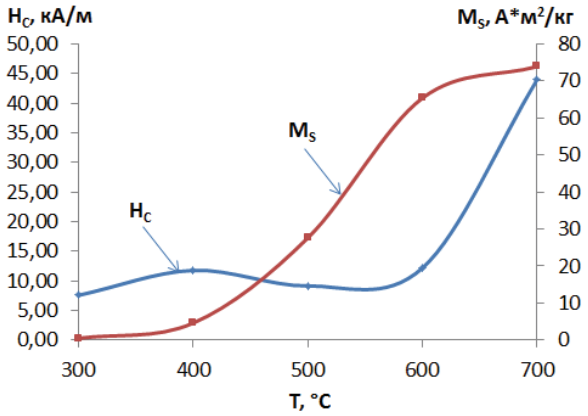


Рис.11. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения в зависимости от температуры ИК-отжига

Величина намагниченности насыщения постепенно растет с увеличением температуры ИК-отжига и в области 600 °С кривая выходит на насыщение. Величина коэрцитивной силы до 600 °С колеблется около значения 10 кА/м, но для 700 °С заметет резкий скачок, что можно связать с выходом частиц из суперпарамагнитного состояния [4].

Для любого суперпарамагнетика существует характерная температура $T_б$ (температура «блокировки»), ниже которой намагниченность быстро приходит в устойчивое состояние и процесс перемагничивания характеризуется петлей гистерезиса с ненулевой остаточной намагниченностью. Чем меньше размер частиц, тем меньше величина $T_б$ [4].

Поскольку частицы нанопорошков характеризуются неоднородностью по размерам, то часть частиц находится в «блокированном» состоянии (для них $T < T_б$), а остальные – в суперпарамагнит-

ном состоянии (для них $T > T_б$). В образце, полученном при 700 °С, наблюдается резкий рост размеров частиц по сравнению с другими образцами и доля частиц, находящихся в «блокированном» состоянии, увеличивается, что сопровождается резким увеличением коэрцитивной силы.

Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что твердый раствор FeCo с ОЦК структурой формируется, начиная с 400 °С. Металлическая фаза образцов, полученных при 600 и 700 °С, состоит только из твердого раствора FeCo. Форма частиц твердого раствора близка к сферической. Средний размер частиц 6–12 нм. При 700 °С наблюдается резкое увеличение средних размеров частиц FeCo, обусловленное интенсивно протекающими процесами коалесценции. С увеличением температуры ИК-отжига происходит рост коэрцитивной силы и намагниченности насыщения. Полученные нанопорошки относятся к магнитотвердым материалам.

1. Земцов Л.М. Карпачева Г.П. Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Т. 48 А. – С. 977.

2. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды: Методы рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов: учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 60 с.

3. Барабаш С.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. – Киев.: Науковая думка, 1986. – 598 с.

4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтосодержащих наночастиц // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1287–1302.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА

Р.Н. Ярославцев[1], С.В. Столяр[1,2], В.П. Ладыгина[3], О.А. Баюков[2], Р.С. Исхаков[2]
[1]Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск;
[2]Институт Физики СО РАН, 660036, Красноярск;
[3]Красноярский научный центр СО РАН, 660036, Красноярск; *rauf@iph.krasn.ru

Среди разнообразия магнитных наночастиц абсолютно безопасным для использования в биомедицине являются наночастицы ферригидрита [1], поскольку именно этот минерал входит в ядро белка – ферритина, являющимся основным носителем минерального железа в клетках организмов. Ферригидрит является антиферромагнетиком, но при уменьшении размеров частиц до наноразмерного масштаба он приобретает нескомпенсированный магнитный момент, и это приводит к суперпарамагнитному поведению такой системы.

Целью работы было изучение трансформации свойств магнитных наночастиц. Наночастицы ферригидрита, полученные химическим способом и в результате культивирования бактерий Klebsiella oxitoca [2], обрабатывались ультразвуком в растворе белка альбумина. Химический ферригидрит получали гидролизом хлорида железа (III). При доведении раствором щелочи pH до нейтрального значения выпадал осадок, собираемый на фильтре. Далее осадок высушивался в сушильном шкафу.

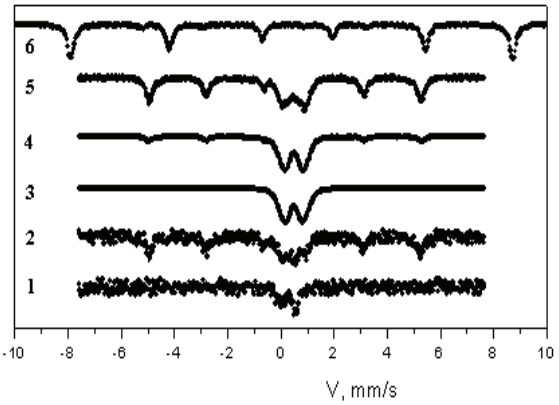


Рис. 1. Мессбауэровские спектры: 1 – порошок альбумина, 2 – раствор альбумина обработанный ультразвуком, 3 – исходный образец ферригидрита, 4, 5, 6 – химический ферригидрит, биологический ферригидрит и гематит соответственно после обработки ультразвуком в растворе альбумина

Затем полученные наночастицы обрабатывались ультразвуком в растворе белка альбумина. Исследования Мессбауэровских спектров образцов выполнялись на спектрометре МС-1104Ем с источником ^{57}Co(Cr) при комнатной температуре. Параметры Мессбауэровских спектров, приведенные в табл. 1, показывают, что после обработки ферригидрита ультразвуком в растворе альбумина, обнаруживается фаза α-Fe. Подобный эксперимент, но с использованием порошка гематита также показывает появление фазы α-Fe.

Таблица

Мессбауэровские параметры образцов

№	IS	H	QS	W	A	Позиция
1. Альбумин, сухой	0,111	–	0,51	0,33	0,886	Fe^{3+}(4) или Fe^{3+}(5)
	0,472	–	–	0,11	0,114	Fe^{3+}(6)
2. Альбумин 2 %, 7pH, 12 мин	–0,005	330	0	0,26	0,587	α-Fe
	0,187	–	0,50	0,49	0,413	Fe^{3+}(4) или Fe^{3+}(5)
3.Феригидрит, исходный	0,351	–	0,51	0,35	0,533	Fe^{3+}(6)-куб
	0,355	–	0,86	0,31	0,367	Fe^{3+}(6)-гекс
	0,359	–	1,21	0,26	0,100	Fe^{3+}(6)-межбл
4. Феригидрит 0,1 мг, Альбумин 2 %, 7pH, 24 мин	0,01	332	0	0,25	0,212	α-Fe
	0,350		0,56	0,36	0,412	Fe^{3+}(6)-куб
	0,352		0,89	0,34	0,293	Fe^{3+}(6)-гекс
	0,357		1,25	0,29	0,083	Fe^{3+}(6)-межбл
5. Феригидритбио 0,2 мг, Альбумин 1%, 7pH, 12 мин	0,000	329	0,02	0,40	0,445	α-Fe
	0,014	332	0	0,18	0,190	α-Fe-дефектн.
	0,300	–	0,38	0,37	0,169	Fe^{3+}(6)-куб,
	0,324	–	0,88	0,30	0,155	Fe^{3+}(6)-гекс
	0,373	–	1,28	0,26	0,041	Fe^{3+}(6)-межбл
6. Гематит, Альбумин 2 %	0,380	517	–0,41	0,27	0,929	α-Fe_2O_3
	0	333	0	0,21	0,071	α-Fe

В названии образца указано время обработки в ультразвуке, процентное содержание альбумина в растворе, значение pH раствора, масса порошка ферригидрита IS – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – заселенность позиций железа

Работа поддержана Специальной программой Министерства Образования и Науки Российской Федерации для Сибирского Федерального Университета.

Литература

1. Dobretsov K., Stolyar S., Lopatin A. // Acta otorhinolaryngologica Italica. – 2015. – V. 35, №1.
2. S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, Yu.L. Gurevich, and etc. // Inorganic Materials. – 2006. – V. 42. – P. 763.

ВЛИЯНИЕ НАНОПОРИСТОЙ ПОДЛОЖКИ НА CVD СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

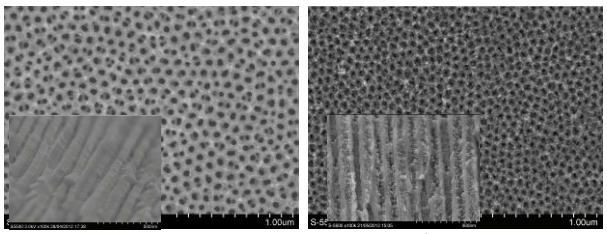
А.В. Шиверский[1], А.С. Воронин[1,2], М.М. Симунин[3], С.В. Хартов[2]
[1]Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.
[2]Красноярский научный центр СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50.
[3]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, 5.

Как известно уже более века, углеродные волокна могут быть сформированы путем каталитического разложения углеродосодержащих газов на горячей поверхности металла, о чем говорит патент США от 1889 года [1]. В работах 1950-х годов установлено, что углеродные волокна могут образоваться в результате взаимодействия широкого спектра углеводородов и других газов с металлами, наиболее эффективными из которых были железо, кобальт и никель. Во всех этих работах получение углеродных волокон рассматривалось как паразитный фактор образования нагара и сажи. Однако после открытия группой Х. Крото, Р. Смоли и Р. Кёрла [2] фуллерена, а позже наблюдения углеродных нанотрубок (УНТ) Иидзимой [3] кардинально изменилось отношение к углеродным структурам и вызвало к ним огромный интерес.

В литературе широко представлены работы по росту вертикально ориентированных углеродных нановолокон (УНВ), для которых существует множество потенциальных применений в области наноэлектроники [4]. На сегодняшний день синтез УНВ в основном проводится методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) [4] на подложке, полученной с использованием фотолитографии и магнетронного напыления. В отличие от PECVD метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) не предусматривает наличие плазмы и магнитного поля, что ограничивает возможность синтеза вертикально ориентированных УНВ, но в полной мере позволяет синтезировать планарные УНВ [5]. Возможным решением для синтеза вертикально ориентированных и упорядоченных УНВ CVD-методом будет использование в качестве подложки нанопористых матриц, поры которых будут отвечать требованиям геометрии УНВ. В работе рассмотрено влияние рельефа подложки на конечный продукт реакции на примере CVD синтезе УНВ в нанопористой матрице и на сплошной кремниевой подложке.

Синтез углеродных нановолокон проводился с использованием 5–6 нм частиц никелевого катализатора, предварительно размешенным в матрице из упорядоченных, вертикально ориентированных пор. В качестве пористой матрицы использовался пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) так, как отвечает основным критериям выбора: высокая упорядоченность и структурная целостность пор, возможность довольно точно варьировать диаметр и глубину пор, наличие диэлектрических стенок пор и устойчивость матрицы к высоким температурам. Для эксперимента на алюминиевой подложке 5·5 см был получен 10 мкм слой ПАОА, диаметр пор которого составлял 50 нм. CVD синтез проводился при температуре 600 °С и давлении 20 кПа, в качестве парогазовой смеси использовались пары этилового спирта высокой степени чистоты. Время синтеза составляло 15 минут, затем образец в течение 3-х часов охлаждался в вакууме и вынимался при комнатной температуре.

Визуализация поверхности ПАОА проводилась по средствам растровой электронной микроскопии (РЭМ) на «SEM Hitachi S5500» (Hitachi - Япония). На рис. 1, *а* представлено РЭМ изображение поверхности и скола вдоль пор ПАОА. Как видно из изображения поры расположены в гексагональном порядке, обладают структурной целостностью, полости пор пусты. Из изображения поверхности



а *б*

Рис. 1. Изображение РЭМ: а – поверхность ПАОА, на вставке скол вдоль пор ПАОА; б – поверхность ПАОА после CVD синтеза, на вставке скол вдоль пор ПАОА

ПАОА после CVD синтеза и его продольного скола (рис. 1, *б*) видно, что геометрия поверхности и пор ПАОА не изменилась, но усыпана множеством наноразмерных структур.

Синтезированные в этом же техническом процессе УНВ на сплошной кремниевой подложке были исследованы средствами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на «TEM Hitachi HT7700» (Hitachi – Япония). Из анализа полученных изображений (рис. 2 *а*, *б*) и спектра комбинацинного рассеивания (СКР), полученного на спектрометре комбинационного рассеяния света «Horiba Jobin Yvon T64000» (Horiba – Япония), рис. 3, можно сделать вывод, что при условиях проведенного CVD синтеза на сплошной кремниевой подложке осуществлялся как рост УНВ, так и рост многостенных УНТ. На рисунке 2, *а* видно крупное волокно диаметром 50 нм. и длиной единицы мкм, а рядом с ним находятся единичные многостенные УНТ. То, что это многостенные УНТ, подтверждается характерными для них D (1 343 см$^{-1}$) и G (1580 см$^{-1}$) пиками на СКР. На ПЭМ изображении, рис. 2, *б*, можно заметить, что полученные УНВ представляет собой жгуты сросшихся многостенных УНТ, выросших из круных (30–50 нм) частиц катализатора для которых характерно нахождение на кончике многостенной УНТ и при синтезе двигающейся вперед, оставляя за собой «хвост» в виде

многостенной УНТ. Единичные же многостенные УНТ на кончике своем не имеют характерных частиц катализатора, а как бы наоборот – ростут из него. На основании вышеизложенных фактов можно сделать вывод, что при используемых параметрах CVD синтеза на сплошной кремнеевой подложке образуются УНВ диаметром порядка 50 нм и единичные многостенные УНТ диаметром до 10 нм.

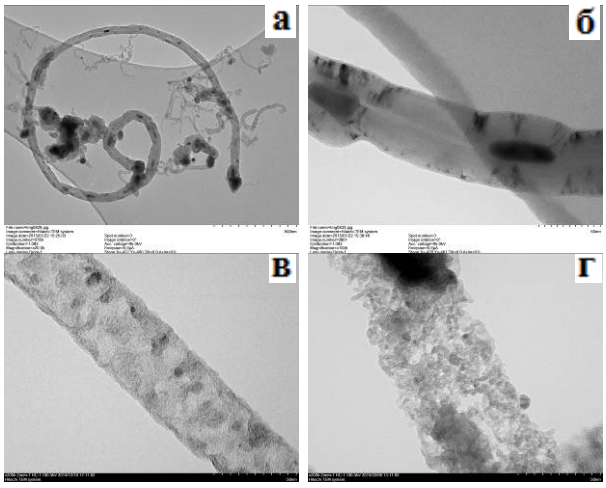


Рис. 2. Изображение ПЭМ: а, б – УНТ и УНВ синтезированные на сплошной кремниевой подлжке; в – УНВ синтезированное в ПАОА; г – УНВ синтезированное в ПАОА после отжига

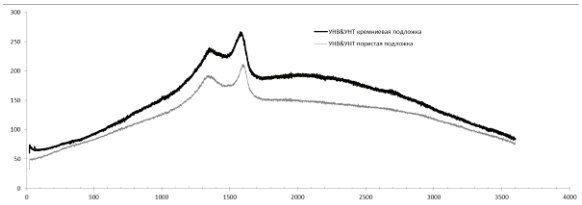


Рис. 3. СКР для УНВ

Для более подробной визуализации и исследования результатов CVD синтеза в пористой матрице ПАОА был вытравлен в водном растворе NaOH, полученные углеродные структуры были промыты в дистилированной воде и исследованы при помощи ПЭМ. На ПЭМ изображении, рис. 2, *в*, можно видеть волокно, обладающее диаметром, совпадающим с диаметром исходных пор в ПАОА. Волокно выглядит целостным, но дальний порядок либо структура УНВ не проглядывается. Из данных, полученных со СКР (рис. 3), следует, что в структуре должны также присутствовать многостенные УНТ в виду наличия характерных для них D (1 344 см$^{-1}$) и G (1 600 см$^{-1}$) пиков. Было выдвинуто предположение, что многостенные УНТ находятся внутри визуализированного нановолокна, а его оболочка состоит из аморфного углерода, осевшего на стенки пор ПАОА в процессе CVD синтеза. Подобный эффект наблюдался в работе [6]. В целях подтверждения выдвинутого предположения полученные нановолокна подверглись процедуре отжига в атмосфере при температуре 400 °C, данная температура позволяет выжечь аморфный углерод, но еще не является критичной для многостенных УНТ. Полученные нановолокна были также исследованы по средствам ПЭМ. На представленном ПЭМ изображении волокон после отжига, рис. 2, *г*, видно, что нановолокно состоит из множества переплетенных между собой низкоструктурированных многостенных УНТ, диаметр которых составляет менее 5 нм, длину из полученных результатов определить не удалось. В отличии от CVD синтеза на сплошной кремнеевой подложке тут отсутствует различие в структур е полученных многостенных УНТ, это может быть объяснено отсутствием эффекта слияние частиц катализатора между собой.

Таким образом в ходе проделанной работы были исследованны углеродные нановолокна и многостенные УНТ синтезированные CVD – методом в одном техническом процессе на сплошной кремниевой подложке и в матрице ПАОА. Было установленно, что на сплошной кремниевой подложке одновременно образуются как УНВ, состоящие из сросшихся между собой многостенных УНТ, так и одиночные многостенные УНТ. В пористой же матрице образуются УНВ из множества низкоструктурированных многостенных УНТ, переплетенных между собой с низкой плотностью, заключенных в целостную оболочку из аморфного углерода, повторяющую геометрию исходной поры. Данные отличия скорее всего вызваны различным поведением катализатора в порах и на свободной поверхности.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности синтеза вертикально ориентированных УНВ CVD-методом благодаря использованию пористой матрицы, однако структура этих волокон является весьма экзотичной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-10017).

Литература

1. T.V. Hughes and C.R. Chambers // Manufacture of Carbon Filaments. – 1889. – US Patent, No. 405, 480.

2. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. Obrien, et al. // Natures London. – 1985. – № 318. – P. 162.

3. S. Iijima et. al. // Natures London – 1991. – № 354. – P. 56

4. S. Iacobucci1, M. Fratini1, A. Rizzo, et al. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – 053116.

5. C. Park, R. Baker. // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 190, № 1. – P. 104–117.

6. D. Mattia, H. Leese, K. P. Lee. // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 475. – P. 266–272

СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ В ЖИДКОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

И.М. Соснин[1], Е.В. Шульга[2], И. Кинк[2], А.А. Викарчук[1], А.Е. Романов[1,3,4]
[1] Тольяттинский Государственный Университет, Тольятти, ул. Белорусская, 14, 445667
[2] Тартурский университет, Эстония, Тарту, ул. Юликооли, 18, 50090
[3] Университета ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49, 197101
[4] Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, 194021
sim.nanosci@gmail.com

Нанобъекты, полученные химическими методами, отличаются контролируемыми малыми размерами, около 10 нм, и, как следствие, особыми свойствами, что позволяет эффективно использовать их в катализе, электронике, фильтрах, технологиях хранения и производства электроэнергии [1]. Изменение кристаллографической структуры металлических наночастиц, делокализация электронного заряда, смещение электронной плотности на вершины частицы, повышенная поверхностная энергия и наличие на вершинах атомов с низким координационным числом обеспечивают существенное преимущество нанообъектов в катализе над макрокатализаторами [2].

Металлические наностержни в диаметре достигают нескольких десятков нанометров при длине до десятков микрон. Использование наноструктур позволяет снижать температуру протекания химической реакции в разы, что влечет за собой существенное снижение себестоимости продуктов химической отрасли. Серебряные наностержни могут быть использованы в качестве наноразмерных проводов в электронике, в качестве теплоизоляционного материала, а также антибактериального агента в фильтрах, способных отчистить воду от вредных микроорганизмов [3].

В настоящей работе будет описана методика получения наностержней серебра.

I. Используемые материалы

Таблица

Использованные в работе реактивы

№	Реактив	Характеристика
1	Этиленгликоль	ГОСТ 10164-75
2	Поливинилпирролидон 10 000	CAS Number 9003-39-8
3	Поливинилпирролидон 360 000	CAS Number 9003-39-8
4	Нитрат серебра	ГОСТ 1277-75
5	Ацетат никеля тетрагидрат	CAS Number: 6018-89-9
6	Ацетат собальта тетрагидрат	CAS Number: 6147-53-1
7	Ацетат меди моногидрат	CAS Number: 142-71-2
8	Гидразингидрат технический	ГОСТ 19503-88

II. Методика синтеза наночастиц металлов

Синтез металлических наночастиц происходил в результате химического восстановления в растворе этиленгликоля при температуре 150°C. В качестве источника ионов металлов использовались ацетаты никеля, кобальта и меди. В элитенгликоле растворялись водные растворы соответствующих металлов в концентрации $20 \cdot 10^{-3}$ моль/литр и водный раствор лимонной кислоты из расчета мольного отношения каждого из металлов к лимонной кислоты 1 к 10. В течение 30 минут из ионов металлов формировались в наночастицы размером около 10 нм.

Серебряные наночастицы были получены при помощи той же методики. Однако в качестве восстановителя выступал водный раствор гидразина, стабилизатора – молекулы PVP 10000, реакция протекала в водной среде.

III. Методика синтеза наностержней серебра

Синтез стержней проходил в результате химического восстановления ионов серебра из нитрата серебра.

$$AgNO_3 + 1e^- = Ag^0 + NO_3^-$$

Восстановление происходило в результате взаимодействия нитрата серебра с молекулами этиленгликоля. Образующиеся ионы серебра кристаллизуются в стержни или частицы. Для стабилизации серебряных нанообъектов использовалось поверхностно-активное вещество поливинилпирролидон разной молекулярной массой. Синтез проводился при температуре 160 °C. В качестве зародышей роста наностержней использовались металлические наночастицы. В зависимости от химического состава наночастиц, используемых в качестве зародышей роста наностержней, форма наностержней получалась различной.

IV. Влияние наночастиц, используемых в качестве зародышей роста на морфологию полученных наностержней.

Из табл. 1 следует, что использование наночастиц разных металлов в ходе реакции позволило получить нанообъекты разной формы. Отсутствие наночастиц приводит к образованию больших ограненых серебряных частиц (рис. 1). Стержни в этом случае встречаются редко, отношение длины к толщине в таких стержнях составляет около 2. Серебро принимает форму правильных кубов (рис. 1, *а*), что не характерно для металла с кубической гранецентрированной кристаллической структурой.

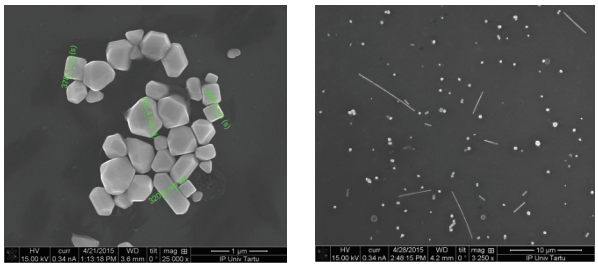
Использование серебряных наночастиц в качестве зародышей роста позволило получить стержни правильной формы длиной около 10 микрон при толщине в 120 нм. На рис. 1, *б* и 1, *в* представлены

изображения серебряных нанообъектов, полученные на сканирующем электронном микроскопе (FEI Nova NanoSEM, USA). Из снимков видно, что стержни встречаются намного чаще и имеют значительно большее значение отношения длины к толщине (около 80).

Таблица 1

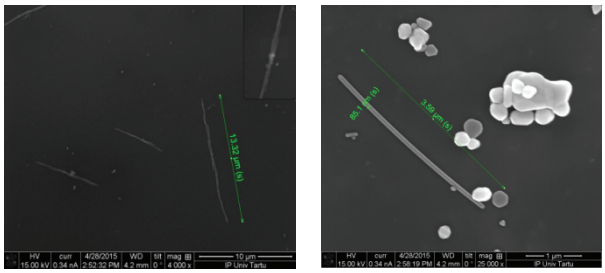
Результаты измерения полученных серебряных наностержней

№	Химический состав наночастиц	Характеристики наностержней		
		l, nm	*d*, nm	*l*/*d*
1	0	650	320	2
2	Ag	9500	120	80
3	Fe	13000	150	87
4	Co	3600	85	42
5	Ni	50000	80	600

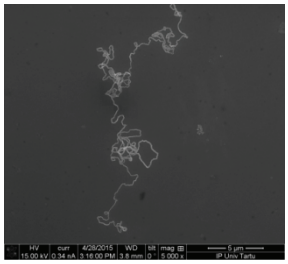


а *б*

Рис.1. Нанообъекты, полученные в результате синтеза: а – без использования металлических наночастиц; б – в присутствии наночастиц серебра



а *б*



в

Рис. 2. Нанообъекты, полученные в результате синтеза в присутствии наночастиц: а – железа; б – кобальта; в – никеля

Ниже приведены изображения образцов наностержней серебра, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, полученных при использовании наночастиц железа (рис. 2, *а*), кобальта (рис. 2, *в*) и никеля (рис. 2, *б*). Из результатов следует, что морфология полученных наностержней заметно отличается. Использование кобальтовых наночастиц позволило получить стержни правильной формы, наночастиц железа – ломанные структуры, а наночастиц никеля – очень длинные серебряные нити – вытянутые ленты толщиной около 80 нм и длиной десятки микрон. Примечательна морфология полученных нанооъбектов, они имеют форму закрученных в клубок лент.

V. Выводы по проделанной работе

Введение наночастиц металлов в реакционную среду приводит к образованию наностержней.

При прочих равных условиях синтеза химический состав наночастиц, способствующих существенно влиять на морфологию полученных серебряных наностержней.

Использование никелевых наночастиц в реакционной системе, в которой протекает восстановление ионов серебра, приводит к формированию длинных серебряных нанолент.

Восстановление серебряных ионов в случае отсутствия металлических наночастиц приводит к образованию серебряных наночастиц.

Работа проделана при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011 и European Social Fund's Doctoral Studies and Internationalisation Programme DoRa.

Литература

1. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 592 с.
2. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 167–181.
3. David Roe, Balu Karandikar, Nathan Bonn-Savage, Bruce Gibbins and Jean-Baptiste Roullet // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. – 2008. – 61. P. 869–876.
4. Yugang Sun, Yadong Yin, Brian T. Mayers, Thurston Herricks, and Younan Xia// Chem. Mater. – 2002. – 14. – P. 4736–4745.
5. Yugang sun and Younan Xia // Adv. mater. – 2002. – 14, № 11. – P. 833–837.
6. Ravi Eluri, Brian Paul // J Nanopart Res. – 2012. – 14:800.
7. S. A. Salman, T. Usami, K. Kuroda, andM. Okido // Journal of Nanotechnology Volume 2014, Article ID 525193, 6 pages.
8. B A Larsen, M A Haag, N J Serkova, K R Shroyer and C R Stoldt // Nanotechnology. – 2008. – 19. – 265102. – P. 7.

К ВОПРОСУ О ПОДГОТОВКЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ

А.И. Лямкин, В.П. Исаков, А.Е. Афанасьева, А.З. Богунов, ** Е. А. Павлов, ** Э.В. Мальцев*
Сибирский федеральный университет, Красноярск, пр. Свободный,79. факс:44-87-81, ОМЭ КНЦ СО РАН
e-mail: isakov42@bk.ru
* ЗАО «Импульсные технологии». 660001, г. Красноярск, ул.Красной Звезды,1, а/я № 16337
тел/факс: (391) 290-60-13 e-mail: limom@g-service.ru, limom1@yandex.ru
**Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова (ОАО «Красцветмет») 660027, г.Красноярск, Транспортный проезд, дом 1

1. Общие сведения о технологии

Благодаря ряду преимуществ в последние годы все большее распространение получает метод обработки материалов импульсами энергии. В качестве источников импульса применяются высоковольтные электрические заряды, сжиженный и концентрированный газы, энергия квантового излучения и др. Однако практически удобнее всего использовать взрывчатые вещества (ВВ). Они имеют запас химической энергии около 4 МДж/кг, которая высвобождается за несколько микросекунд. При этом реализуется мощность в несколько тысяч Гигаватт. Создаются давления от нескольких десятков до сотен тысяч атмосфер. Деформация материалов взрывом оказывает существенное влияние на изменение физико-механических свойств металлов и керамик и их фазового состава, обеспечивает формоизменение материалов, неподдающихся обработке давлением при обычных статических условиях. Все более широкое распространение находит применение взрыва при прессовании (уплотнении) некомпактных металлических и металлокерамических материалов. Задача дробления является по сути обратной и решается она другим взаимным расположением энергоносителя и обрабатываемого материала. При компактировании взрывчатое вещество находится снаружи уплотняемого материала, при дроблении – внутри.

Рассматривают два параметра воздействия взрыва на окружающую среду: бризантное и фугасное [1–2]. Бризантность – это способность ВВ к местному разрушительному действию, являющемуся результатом резкого удара продуктов детонации по окружающей среде. Бризантность служит мерой способности ВВ к локальному дробящему воздействию на среду, в которой происходит взрыв и зависит от состава взрывчатого вещества, его плотности, физического состояния, степени измельчения. Как правило, бризантность возрастает с увеличением плотности и скорости детонации ВВ. Бризантность проявляется в способности ВВ при взрыве производить дробление среды в непосредственной близости к заряду (несколько его радиусов). В результате выхода детонационной волны на поверхность контакта заряда ВВ с разрушаемым материалом в среде возникает область сжатия с резким скачком плотности и температуры на переднем фронте (ударная волна). Величина возникающих при этом максимальных напряжений зависит от давления и скорости их нарастания на фронте детонационной волны. Поэтому с увеличением скорости детонации, плотности ВВ и уменьшением ширины зоны химической реакции возрастает бризантное действие, в зоне которого воздействие импульсных давлений превосходит предел прочности материала и возникают значительные деформации, что приводит к измельчению хрупких и интенсивному уплотнению пластичных материалов. В результате выхода детонационной волны на поверхность контакта заряда ВВ с разрушаемым материалом в среде возникает область сжатия с резким скачком плотности и температуры на переднем фронте. С бризантностью напрямую связана характеристика - скорость детонации, зная которую можно представить, насколько быстро процесс взрыва распространяется по веществу ВВ. Под фугасным понимается общее действие взрыва на некотором расстоянии от поверхности заряда ВВ.

2. Характеристика используемых ВВ

Для проведения настоящих экспериментов в качестве основного ВВ выбрано широко применяемое на практике аммиачно-селитренное ВВ (аммонит № 6 ЖВ), которое имеет низкую стоимость, но и обладает малой бризантностью из-за существенно меньшего тепловыделения и меньшей скорости детонация (менее 4000 м/с). Аммонит уступает бризантным ВВ средней мощности по бризантному действию, но сравним с ними по работоспособности. Для повышения бризантности в некоторых экспериментах добавлялось высоко бризантное ВВ (гексоген), содержание которого приведено в таблице 1.

Аммонит № 6 ЖВ – механическая взрывчатая смесь, основная часть которой – аммиачная (аммонийная) селитра; кроме селитры в эту смесь входит 20 % тротила. Низкая стоимость аммиачной селитры и возможность простого смешивания ее со взрывчатыми или горючими добавками позволяют получать разнообразные дешевые ВВ, удовлетворяющие различным условиям их применения. Все аммиачно-селитряные ВВ достаточно безопасны в обращении: они не взрываются от удара, трения, тряски и прострела винтовочной пулей: зажженные на открытом воздухе, горят спокойно без взрыва желтым коптящим пламенем.

3. Описание технологического процесса и схемы

В настоящей работе исследовались следующие материалы:

Тип 1 – Катализатор – плотностью 0,7 г/см^3;

Тип 2 – Шлак оборотный: насыпной – плотностью 1,3 г/см^3;

Тип 3 – Футеровка – плотностью 1,9 г/см^3.

В экспериментах взрывчатые вещества помещались во всех случаях в бумажные цилиндрические

стаканчики диаметром 35 и высотой 120 мм, а материалы размещались в соосные заряду стаканчики высотой 100 мм. Превышение высоты заряда над материалом использовалось для установления стационарного режима детонации, возбуждаемой электродетонатором (рис. 1, 2).

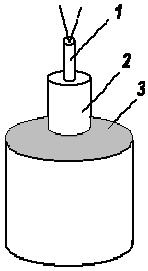


Рис.1.Схема экспериментальной сборки: 1 –электродетонатор, 2 – ВВ, 3 – обрабатываемый материал

Рис. 2. Сборка с порошком и подвесами без ВВ

На рисунках 3, 4 представлена мобильная взрывная камера КВК-0.2, установленная на автомобиле «КАМАЗ». Рабочий объем камеры около 120 литров, максимально разрешенный заряд 0,2 кг в тротиловом эквиваленте. Камера изготовлена из нержавеющей стали, что позволяет избавиться от нежелательных примесей окалины в продуктах эксперимента.

Первоначальные параметры для материалов всех экспериментов сведены в табл. 1. Параметр r характеризует отношение массы ВВ к массе порошка.

Механизм разрушения материалов с помощью ударных волн при детонации взрывчатых веществ, по нашему мнению, заключается в следующем. Взрывчатое вещество формирует в порошке ударную волну, которая распространяется от оси сборки наружу. Из общих соображений следует простой вывод о том, что чем круче фронт и выше амплитуда ударного воздействия, тем дробление значительнее и качественнее. Однако на практике не все так однозначно. Так, мощное воздействие большой массы бризантного ВВ может привести к обратному эффекту – слипанию и компактированию. Ударное нагружение сопровождается повышением энтропии с резким нагревом материала. При этом возможен расплав и объединение. Конечный эффект зависит от длительности воздействия высокого давления и теплофизических свойств нагружаемого вещества. Существует еще один фактор, определяющий итог воздействия, – пористость вещества и распределение частиц по размерам. Точный результат может быть предсказан при знании ударной адиабаты исследуемого материала, которая может быть построена только по экспериментальным данным отдельных взрывных экспериментов. Следует помнить о возможности фазовых переходов, а они могут происходить как с выделением тепла (экзотермические), так и с его поглощением (эндотермические). Термодинамические эффекты сложно рассчитать. Эксперимент дает более полную информацию.

Рис.3. Камера КВК-0.2 на автомобиле

Рис. 4. Верхняя часть камеры с байонетным механизмом закрытия

В отличие от пластичных сред, для неупругого деформирования хрупких материалов характерны процессы локализации деформации и энергии растрескивания, которые могут инициироваться даже при напряжениях ниже пределов упругости. Для описания этих процессов хорошо подходит модель хрупкой среды, основанной на анализе микромеханизмов растрескивания под нагрузкой [3]. Эта модель предполагает наличие микротрещин произвольной ориентации в исходном хрупком материале.

В работе [4] предпринято численное моделирование ударных волн в керамиках, которое показало хорошее соответствие численного моделирования эксперименту.

4. Расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов

Основными расходными материалами для переработки вторичного заводского сырья являются ВВ и электродетонаторы. В соответствии со сводной таблице расход ВВ по отношению к исходному обрабатываемому материалу составлял от 0,26 до 1,25. При большом показателе *r* конечный продукт представлял собой крупную фракцию. С одной стороны этот факт отрицательный, с другой мы не знаем фазового состава продукта (фазовый состав определяется заводом). Если окажется, что алюминиевая керамика катализатора перешла в *a*-фазу, то более предпочтительным окажется вариант с большим показателем заряжания *r*. В лабораторном варианте при малом объеме камеры один электродетонатор приходится на 100 г ВВ. При использовании промышленных камер с максимальным зарядом в тротиловом эквиваленте 10 кг расходный коэффициент ВВ на единицу исходного сырья составит 0,3–1 и расходный коэффициент по детонаторам 0,03–0,1 на 1 кг исходного сырья.

5. Результаты испытаний материалов после взрывного нагружения

В работе для анализа распределения частиц наноалмазов по размерам использовалась дисковая центрифуга фирмы CPS (рис. 5).

В отличие от таких методов анализа размера частиц, как лазерная дифракция, дисковая центрифуга фирмы CPS прибор, который может измерять параметры частиц размерами от 5нм до 75 мкм.

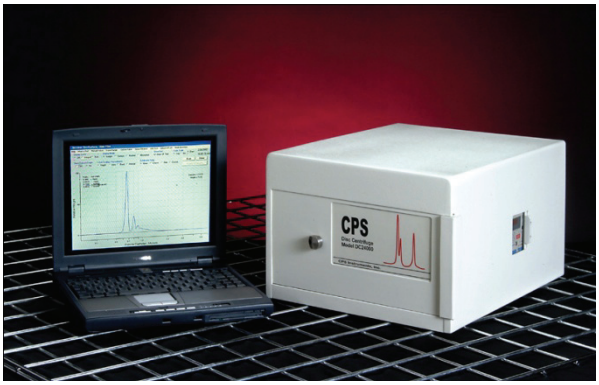


Рис. 5. Центрифуга CPS 24000

Частицы осаждаются в жидкости в гравитационном поле по известному закону Стокса. Скорость осаждения пропорциональна квадрату диаметра частиц, поэтому частицы, размеры которых отличаются лишь на несколько процентов, осаждаются с существенно различными скоростями.

На рис. 6 представлена весовая кривая, распределения частиц образца 1 (катализатор), а на рис. 7 размерная кривая, из которых видно, что максимальное количество частиц имеют размер 19,4 нм. При этом максимальное количество тяжелых частиц имеют размер 28,2 нм. Данные центрифуги показывают, что ударная волна при r = 1,25 практически весь материал разрушает до частиц менее 30 нм. Увеличение *r* для образца типа 1 (катализатор) в 4 раза приводит к уменьшению самых крупных размеров частиц в распределении в 12 раз. Увеличение *r* для образца типа 2 (шлак) в 1,5 раза приводит к уменьшению самых мелких размеров частиц в распределении в 5 раз. Для самого твердого образца типа 3 (футеровка) увеличение *r* от 0,22 до 0,94 ведет к уменьшению минимального размера в распределении в 5 раз.

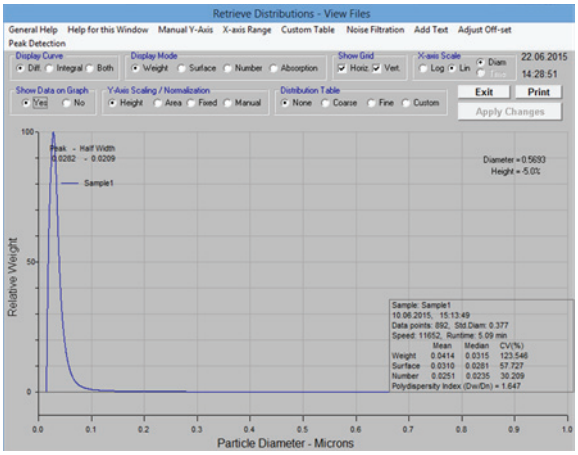


Рис. 6. Распределение частиц по весу (образец № 1)

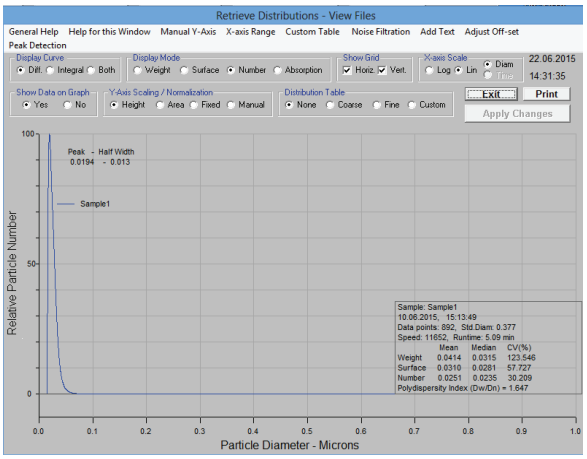


Рис. 7. Распределение частиц по количеству (образец № 1)

6. Заключительные выводы по проделанной работе

Импульсное ударно-волновое воздействие, как и предполагалось, приводит к измельчению обрабатываемых материалов (катализатор, шлак, футеровка) до 23 нм. Приятной неожиданностью оказался тот факт, что измельчение возможно при использовании такого дешевого ВВ, как аммонит №6 ЖВ.

Предстоит работа по определению степени и качества фазовых переходов при разных интенсивностях обработки представленных материалов.

Литература

1. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. – М.: Оборонгиз, 1960. –595 с.

2. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1984. – 341 с.

3. Addessio F.L., Jonson J.N // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 67, № 7. – P. 3275.

4. Steinberg D.G. // In: Shock Compression of condensed Matter. 1991 / Ed. S.C. Schmidt, R.D. Dick et al. Els. Sc. Publ. – 1992. – P. 447.

Таблица

№	Материал	Масса матер, Г	Плотн. матер., г/см^3	Тип ВВ	Плотн. ВВ г/см^3	Собрано матер., г	*r*
1	Катализатор	80	0,57	Аммонит 6 ЖВ	0,87	79	1,25
2	Катализатор	253	0,71	Аммонит 6 ЖВ	0,82	275	0,37
3	Шлак	123	1,22	Аммонит 6 ЖВ	0,8	107	0,75
4	Шлак	100	1,59	Аммонит 6 ЖВ	0,81	112	0,94
5	Футеровка	101	1,61	Аммонит 6 ЖВ	0,86	108	0,98
6	Футеровка	406	1,72	Аммонит 6 ЖВ	0,9	374	0,26
7	Катализатор	96	0.68	70 % Ам/30 % Г.	0,91	50	1,1
8	Катализатор	246	0,71	70 % Ам/30 % Г.	0,93	233	0,43
9	Катализатор	97	0,69	Гексоген	0,75	92+16 кр.	0,9
10	Шлак	120	1,2	70 % Ам/30 % Г.	0,76	101	0,73
11	Шлак	93	1,48	70 % Ам/30 % Г.	0,77	69+13 кр.	0,96
12	Шлак	66	1,05	70 % Ам/30 % Г.	0,9	47	1,58
13	Футеровка	114	1,82	Аммонит 6 ЖВ	0,88	78+27 кр.	0,9
14	Футеровка	465	1,97	Аммонит 6 ЖВ	0,87	403	0,22
15	Футеровка	109	1,74	70 % Ам/30 % Г.	0,88	22+98 кр	0,94

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ВОЛЬФРАМА И СУРЬМЫ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ХРОМА CrO_2

Д.И. Архипов, У.О. Кыдырбаева, М.Г. Осмоловский, Э.Л. Дзидзигури, О.М. Осмоловская**
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, e-mail: avrore@gmail.com
*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Петродворец, Университетский проспект, д. 26, e-mail: osmolowsky@rambler.ru

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности: промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии и самое главное медицине.

В настоящее время интерес к новому классу материалов в области как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности и бизнеса постоянно увеличивается.

Одним из таких материалов является нанопорошок диоксида хрома, перспективы применения которого в различных областях постоянно расширяются [1; 2].

Данная работа посвящена исследованию нанопорошков диоксида хрома и влиянию модифицирующих добавок (вольфрам и сурьма) на свойства CrO_2.

Порошки CrO_2 были получены гидротермальным методом из хромового ангидрида (CrO_3) в присутствии воды и малых модифицирующих добавок соединений Sb и W (табл. 1). Синтез протекал аналогично описанному в работе [3]. Фазовый состав получаемых образцов изучен с использованием дифрактометра «Дифрей-401». Морфологические характеристики образцов, распределение частиц по размерам, фазовый состав определяли методами электронной микроскопии (на приборе «Camscan»). Полученные электронно-микроскопические данные были использованы для определения среднего размера частиц CrO_2 и построения гистограмм распределения частиц по размерам.

Таблица 1

Содержание элементов в порошках

Обозначение образца	Добавки ммоль/моль Cr	
	W	Sb
Sb1	0,0174	1
Sb2		2
Sb6		6
Sb8		8
Sb10		10
Sb13		13
Sb16		16

По дифрактограммам образцов был произведен качественный фазовый анализ, который показал наличие только фазы CrO_2. На рис. 1 в качестве примера приведена дифрактограмма образцов.

Расчет распределения ОКР по размерам проводился по методике Селиванова-Смыслова и представлен на рис. 2 [4]. Самое широкое распределение ОКР имеет нанопорошок № 1 диоксида хрома. Присутствие модификаторов сужает кривые распределения, причем влияние обусловлено как качеством, так и количеством вводимых элементов.

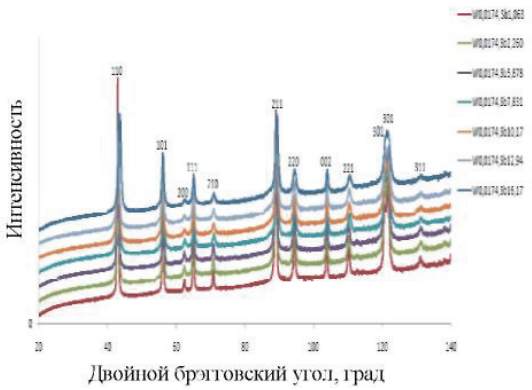


Рис. 1. Дифрактограммы образцов CrO_2

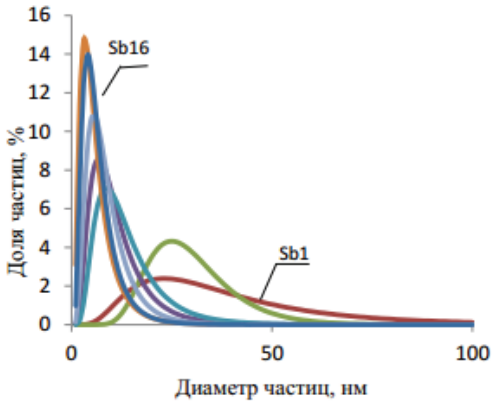


Рис. 2. Распределение ОКР по размерам

Ниже представлены микрофотографии порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Средний диаметр частиц порошка № 1 составляет 119 нм. Влияние модифицирующих добавок проявляется в морфологии и дисперсности. При добавлении сурьмы средний размер частиц заметно уменьшается и составляет 61 нм. Порошок пластинчатой формы (рис. 3, *а*) приобретает игольчатую морфологию (рис. 3, *б*).

При увеличений концентраций сурьмы средний диаметр частиц становится еще меньше и составляет от 51 (рис. 4, *а*) до 46 (рис. 4, *б*) нм. Судя по экспериментальным данным, чем больше сурьмы в сочетании с вольфрамом, тем меньше средний размер частиц.

На рис. 5 представлены гистограммы распределения наночастиц CrO_2 по размерам. Распределение частиц по размерам существенно влияет на физико-химические и механические свойства материала.

Как видно из полученных данных, гистограммы имеют логарифмически-нормальное распределение [5].

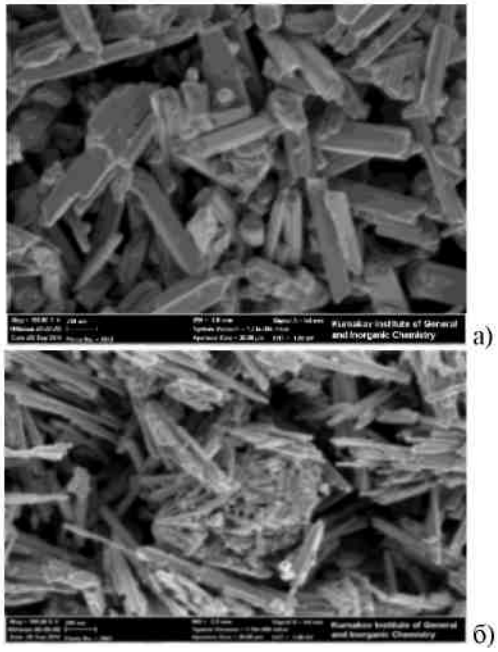


Рис.3.Микрофотографии образцов №1(а) и №2 (б)

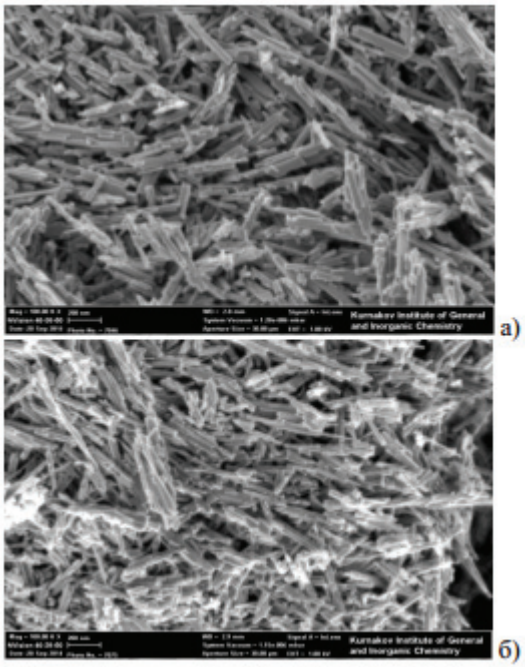


Рис. 4. Микрофотографии образца №3(а) и 5(б)

Диаметр эффективный рассчитывался с помощью формулы (1):

$$d_{объем} = (d2 \cdot l_{ср})^{1/3}$$

Сводные данные по размерам частиц изученных образцов представлены в таблице 2.

На рис. 6 представлены графики зависимости скорости изменения массы от температуры и теплового потока от времени.

В области температур 200–400 °С могут проходить следующие реакции:

1) экзотермическое превращение (согласно уравнению 1):

$$CrOOH + \tfrac{1}{4}O_2 \rightarrow CrO_2 + \tfrac{1}{2}H_2O \qquad (1)$$

2) реакция с небольшим тепловым эффектом (согласно уравнению 2):

$$CrOOH \rightarrow CrO_{1.5} + \tfrac{1}{2}H_2O \qquad (2)$$

учитывая высокую погрешность оценки, в этом случае можно говорить о близости эффекта к нулю.

3) возможная эндотермическая реакция (со гласно уравнению 3):

$$\tfrac{1}{3}CrO_3 + \tfrac{2}{3}CrOOH \rightarrow CrO_2 + \tfrac{1}{3}H_2O \qquad (3)$$

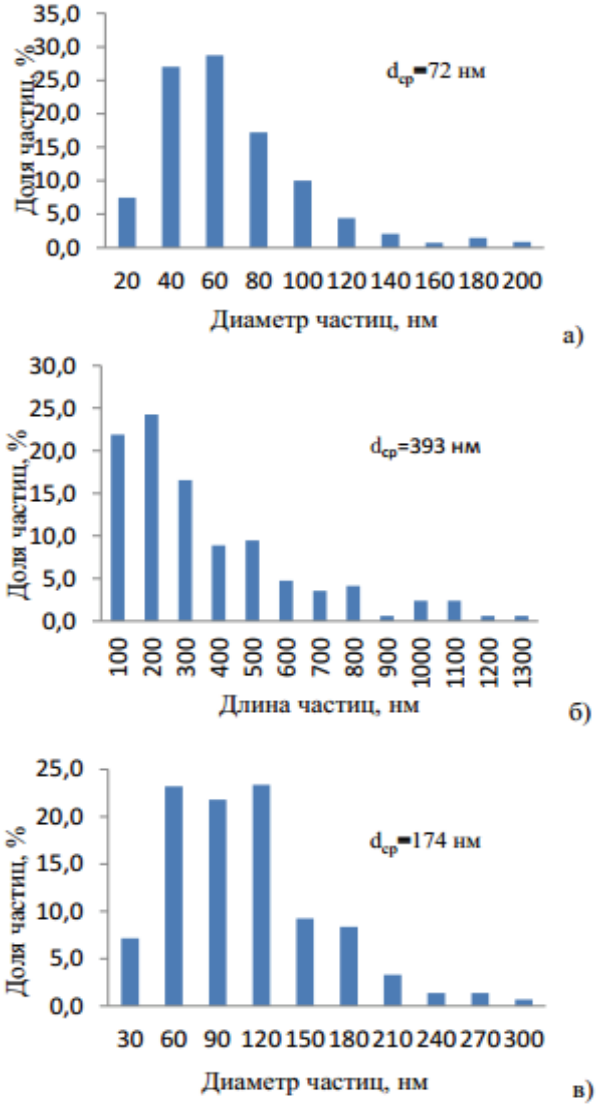


Рис. 5. Гистограммы распределения по размерам частиц CrO_2 образцов № 1: а – средний диаметр частиц; б – средний размер длины частиц; в – эффективный диаметр

В рассматриваемой системе диоксид хрома является фазой, разложение которой вносит основной вклад в тепловой и материальный балансы превращений (уравнение 4):

$$CrO_2 \rightarrow CrO_{1.5} + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (4)$$

В системе нет другой фазы, имеющей массу, со измеримую с диоксидом хрома, или претерпевающую превращение с большим тепловым эффектом.

Таблица 2

Результаты измерения диаметров

№	Добавки, ммоль/ моль Cr	СЭМ Диаметр частиц, нм	Длина, нм	Максимум распределения по размерам, нм
1	Sb1	119	393	119
2	Sb2	61	260	43
3	Sb6	51	193	31
4	Sb8	59	244	35
5	Sb10	56	194	24
6	Sb13	50	174	24
7	Sb16	46	155	20

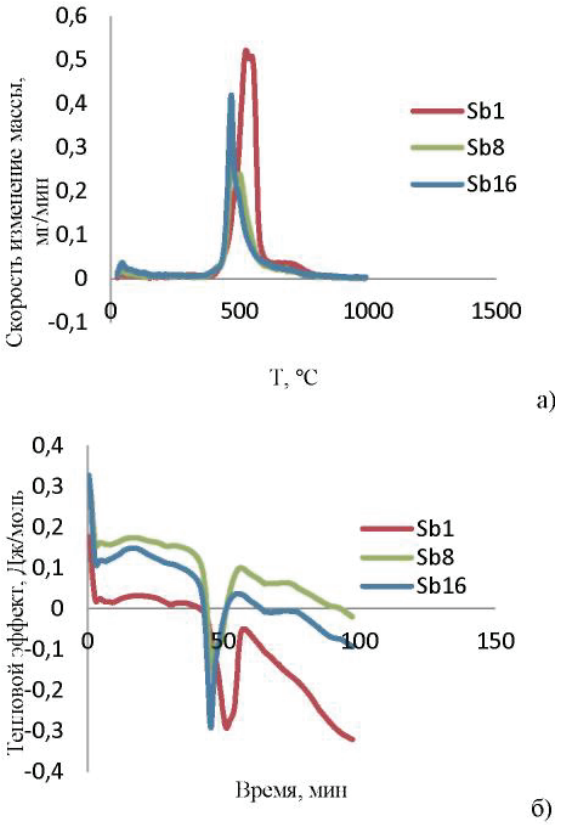


Рис. 6. Результаты ТГ – анализа: а – график зависимости скорости изменения массыот температуры; б – график зависимости теплового потока от времени

Таким образом, методом гидротермального синтеза получены нанопорошки диоксида хрома с модифицирующими добавками вольфрама и сурьмы. Сканирующий электронный микроскопический анализ позволил установить, что наночастицы диоксида хрома, модифицированные добавками сурьмы и молибдена, имеют игольчатую морфологию.

При добавлении вольфрама и сурьмы средний размер частиц заметно уменьшается и составляет от 119 до 46 нм.

Размер ОКР совпадает с толщиной частиц или меньше, что указывает на наличие монокристаллов и поликристаллов.

Литература

1. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения: учеб. пособие / Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» Филиал «Угреша» , 2007. – 124 с.
2. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
3. Осмоловский М. Г., Бондаренко О. К., Гордеев С. В. Диоксид хрома и новые возможности варьиро вания размеров частиц и свойств порошка // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – № 8.
4. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Рентгенографический анализ распределения сферических кристаллитов // Кристаллография. – 1993. – Т. 38, № 3.
5. Мухутдинов Р.К., Амиров Р. Я., Альмеев Л. Е. Эффективность внедрения вихревых аппаратов / под общей ред. Я. С. Амирова. – Уфа: Изд-во «Реактив», 2001. – 347 с.

Раздел 2
ФИЗИКО-ХИМИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОСИСТЕМ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ

*В.П. Исаков, А.И. Лямкин, Н.В. Жарикова, * В.Г. Исакова*
Сибирский федеральный университет, ОМЭ КНЦ СО РАН, e-mail: isakov42@bk.ru
*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, Академгородок, e-mail: rsa@iph.krasn.ru

Большие перспективы катализа наночастицами связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, при уменьшении размера частиц все большая доля атомов оказывается на поверхности и все меньшая – в объеме, поэтому катализатор, состоящий из наночастиц, обладает большой удельной поверхностью (до 1 000 $м^2/г$) и может быть очень активным в гетерогенных реакциях.

Во-вторых, существует размерный эффект: многие свойства наночастиц зависят от их размера, поэтому изменяя размер, можно управлять активностью нанокатализатора. Так, например, в работе проф. Романовского с сотрудниками [1] был доказан размерный эффект для окисления метанола на смешанном оксиде лантана и кобальта $LaCoO_3$. При уменьшении частиц катализатора до нанометровых размеров наблюдалось резкое увеличение скорости реакции. Размерный эффект в нанокатализе может быть положительным, отрицательным или нулевым. Все три разновидности можно наблюдать на примере окисления CO на наночастицах платиновых металлов (рис. 1).

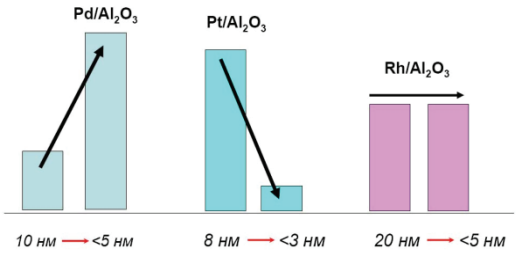


Рис. 1. Каталитическая активность наночастиц платиновых металлов в реакции окисления CO: положительный (Pd), отрицательный (Pt) и нулевой (Rh) размерный эффект

Актуальность работ по данной тематике связана с перспективой использования таких материалов в качестве композитов для конструкционных материалов, в катализаторах и каталитических системах, в биофизике, медицине, нефтяной промышленности и др областях. Самая большая трудность состоит в повышении производительности катализаторов и снижении стоимости их производства. Каталитические системы с наноструктурами, могут превзойти по каталитической активности большинство известных катализаторов. Также благодаря нашему методу приготовления катализаторов значительно уменьшается расход дорогостоящих платиноидов, что приведет к удешевлению катализаторов. Несмотря на многообещающие свойства новых модификаций, число работ, нацеленных на получение и изучение таких материалов очень мало.

Выбор режимов очистки определяется составом содержащихся примесей и реакционной способностью алмазов. Главная задача процесса – выделение целевого продукта с минимальными потерями. При выборе метода необходимо учитывать, в какой области в дальнейшем будут применяться алмазы. Мы рассмотрели следующие методы.

Способ кислотной очистки. Он довольно эффективный, но очень опасный, так как осуществляется сильными кислотами при давлениях превышающих несколько атмосфер. Способ разработан для выделения наноалмазов с целью создания промышленной технологии их очистки.

Очищение от неалмазного углерода в присутствии борного ангидрида приводит к «забитию» всех свободных связей наноалмаза бором. Выявлено значительное замедление скорости окисления по сравнению с алмазами кислотной очистки. Получен минимальный размер агрегатов частиц среди исследованных порошков. По данным авторов, эта технология дает значительный выход неагрегированных алмазных частиц размером около 4 нм.

Для поиска новых активаторов удаления графита из алмазосодержащей шихты исследовалось поведение (детонационного наноалмаза) ДНА в процессах термоокисления в воздушной среде, инициируемого ацетилацетонатами металлов (M(acac)n, acac=CH3COCHCOCH3; M = Na, Mg, Cr, Cu, Fe, Pt; n – степень окисления металлов). Нагревание реагентов осуществлялось на воздухе, самовозгорание наблюдалось при температуре ~ (180–200)°C. Последующее горение смесей в режиме тления не вызывает существенного повышения температуры. Обладающие летучестью M(acac)n при нагревании в отсутствие ДНА практически полностью сублимировались без горения. ДНА в отсутствие M(acac)n не претерпевали изменений. (Возможно, хемосорбированный поверхностью ДНА кислород инициирует экзотермический распад M(acac)n, что в свою очередь активирует газификацию ДНА. Степень газификации в исследуемых термических реакциях определялась природой иона металла в ацетилацетонатных комплексах.) Наибольшие потери алмаза (более 70%) наблюдались в процессах горения ДНА в смеси с $Cu(acac)_2$. Процесс горения УДА в присутствии ацетилацетонатов металлов платиновой группы отличался высокой интенсивностью. Видимо, это связано с мощным тепловыделением, характерным для термораспада ацетилацетонатных комплексов платиновых металлов в воздушной среде. Однако наблюдалась значительно меньшая газификация УДА, чем в случае с $Cu(acac)_2$. В меньшей степени окисление УДА (20–30 %) происходило при термических реакциях в смеси УДА с ацетилацетонатами Na, Mg, Cr,

Fe. Процессы самовозгорания и беспламенного горения мы наблюдали и для смесей ацетилацетонатов металлов (Na, Mg, 3d-металлов, Pt-металлов) с нанотрубками и фуллеренами.

Горение шихты с добавкой M(acac)n, быстро (в течение 3–5 мин) распространялось на весь объем материала и приводило к существенному уменьшению реакционной массы. Следует отметить, что все исследованные ацетилацетонаты активировали в первую очередь сжигание неалмазного углерода.

Основным металлом, загрязняющим детонационную алмазно-углеродную шихту (АУШ), является железо (материал взрывной камеры). Для очистки был использован катализируемый наноалмазами экзотермический процесс пиролиза трис-ацетилацетоната железа. Комплекс железа синтезировали непосредственно в самой шихте, обрабатывая ее ацетилацетоном. Для очистки ДНА от трудно удаляемых примесей металлов, капсулированных в так называемых «захлопнутых порах», также использовался процесс отжига. ДНА в смеси с Na(acac) смешивали и нагревали до визуально наблюдаемого горения смеси.

По окончании процесса горения полученный порошок кипятили в растворе HCl, удаляли окрашенный раствор, остаток тщательно промывали водой. После обработки ДНА практически не содержат примесей.

При очистке наноалмазов ацетилацетонатами металлов выход наноалмазов составил 75 % по отношению к наноалмазам, полученным традиционным кислотным способом из аналогичного количества алмазно-углеродной шихты, однако предварительное выжигание основной массы неалмазного углерода позволяет существенно понизить расход кислот и ускорить технологический процесс извлечения наноалмазов из АУШ.

Перед модифицированием наноалмазов мы посмотрели исходные порошки платиновых металлов (Pt и Ir) на растровом электронном микроскопе «Scanning Electron Microscope Hitachi S5500» (рис. 2, *а*, *б*) и провели рентгено-структурный анализ.

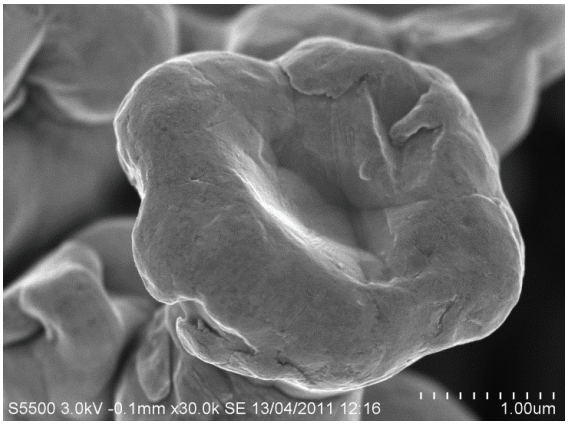
По представленным спектрам Pt и Ir можно судить о качестве исходных материалов. Рентгено-структурный анализ показывает, что порошки очень чистые.

Количеством металла на носителе можно управлять, задавая необходимое соотношение масс M(acac)n/ДНА при приготовлении. Средний размер образующихся частиц платиноида составляет 10–20 нм (при содержании металла в смеси ~ 10%). Размер частиц металла при его содержании < 5–6 % менее 10 нм, как показано на рис. 3.

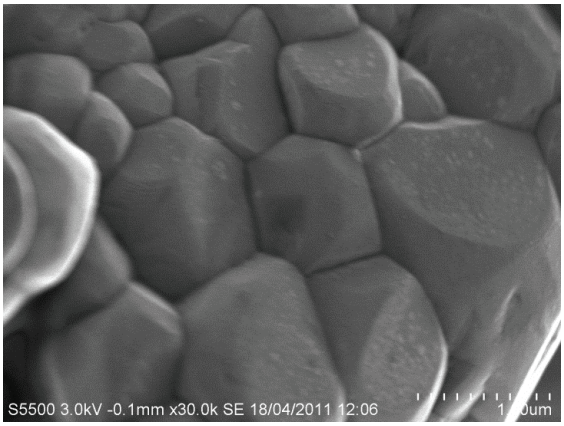
Распределение по размерам частиц измеряли анализатором «CPS Disc Centrifuge Model DC 24000». Данные показали, что максимальное число наноалмазов имеют размеры около 8 нм.

Из диаграммы распределения количества частиц наноалмаза с Pd от их размера, видно, что пик приходится на 4 нм. Для образцов с Pt, Ir, Rh распределение аналогичное, частицы размерами в среднем от 4 до 8 нм.

Проводили исследования поверхности металлонаноалмазных частиц, нанесенных на стеклянные подложки на атомно-силовом микроскопе «Multimode Application Module – ready Nanoscope IIIa SPM System». Снимки дают возможность оценить структуру, рельеф поверхностей, расстояние между пиками, высоту и размеры пиков.



а



б

Рис. 2. Микроскопические изображения порошков: а – Pt; б – Ir

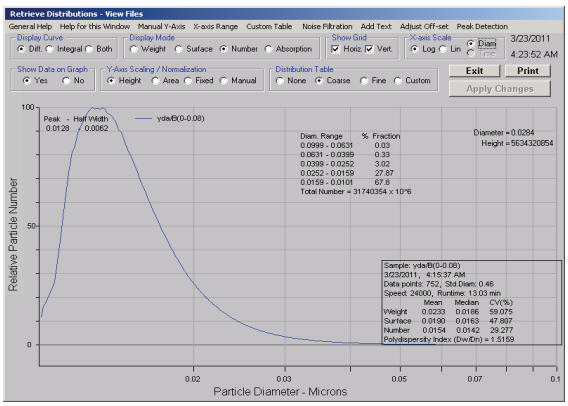


Рис. 3. Распределение по размерам частиц НА после очистки ацетилацетонатами и лазером

Для определения формы и размеров полученных частиц использовали растровый электронный микроскоп «Scanning Electron Microscope Hitachi S5500» с максимальным увеличением $2 \cdot 10^6$, с разрешением в режиме отражения 1–2 нм (рис. 4, 5).

Видно, что структуры очень однородные, нет большой разницы в размерах. На рис. 8 приведен элементный состав металлоалмазных покрытий.

Элементный состав покрытий определялся с помощью рентгеноструктурного анализа. Обнаруженные Cu, Si являются составляющими подложки, на которую наносились образцы.

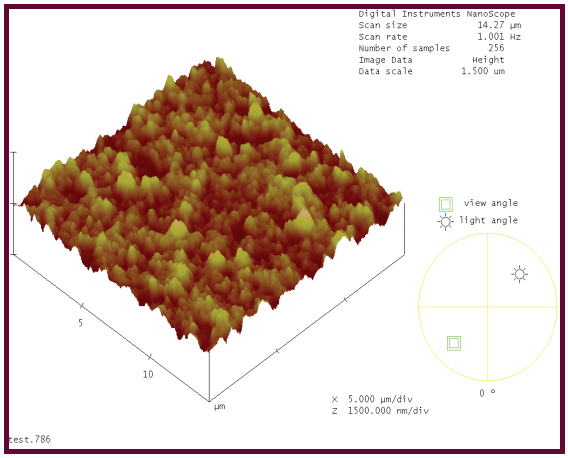


Рис. 4. Структура покрытия из метало-наноалмазных частиц

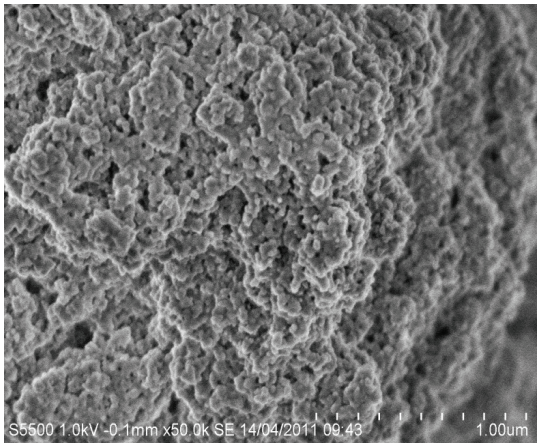


Рис. 5. Структура металлоалмазного покрытия

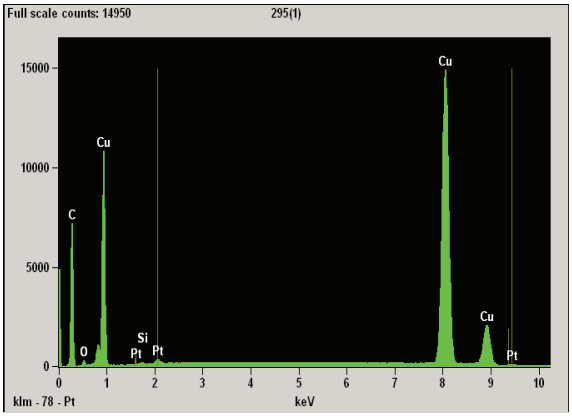


Рис. 6. Элементный состав металлоалмазных покрытий

Была предпринята попытка модифицировать углеродные нанотрубки металлами платиновой группы также с помощью реакции термоокисления. Попытка удачная, но металл садился только на концы трубок (рис. 7).

С целью удешевления стоимости производства катализаторов на наночастицах в качестве основной матрицы был выбран таунит.

Таунит (рис. 8) – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы наноматериала микрометрических размеров имеют структуру спутанных многостенных трубок. Образуются при газофазным химическим осаждением углеводородов при атмосферном давлении и температуре 580–650 °С. Процесс изготовления одной партии составляет 30–80 мин.

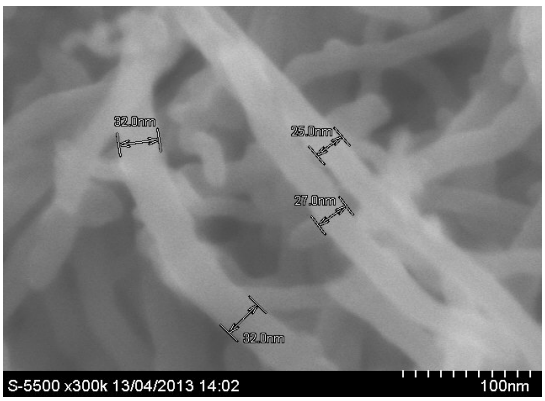


Рис. 7. Покрытие нанотрубок платиновыми металлами

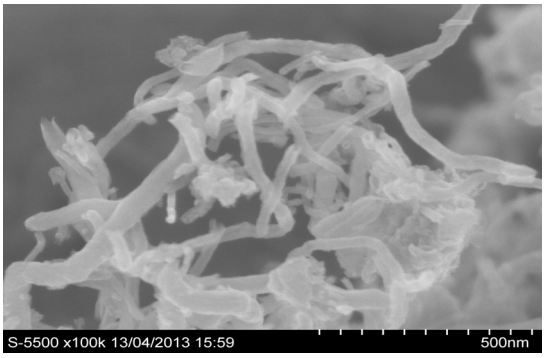


Рис. 8. Микроскопическое изображение таунита

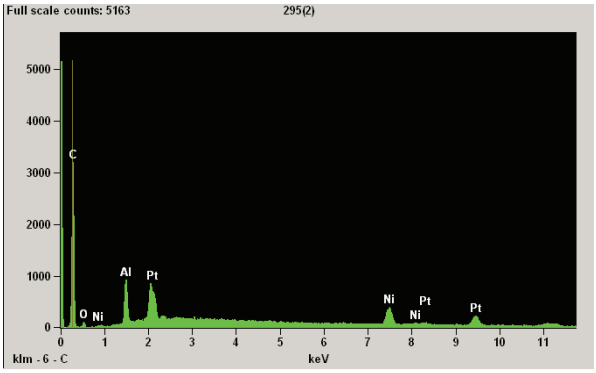


Рис. 9. Рентгеновский спектр таунита с покрытием платиновыми металлами

Общие характеристики:

Наружный диаметр 15–40 нм; внутренний – 3–8 нм; Длина 2 и более мкм.

Общий объем примесей до 1,5 % (в т. ч. аморфный углерод 0,3–0,5 %).

Насыпная плотность 0,4–0,5 г/см^3. Удельная геометрическая поверхность 120 и более м^2/г.

Термостабильность до 700 ^{o}C. Средний объем пор – 0,22 см^{3}/г. Средний размер пор 70 А.

На рис. 9 приведен рентгеновский спектр таунита с покрытием платиновыми металлами.

Модификация таунита платиновыми металлами осуществлялась низкотемпературным отжигом с соответствующим комплексом платинового металла с ацетилацетоном по вышеприведенной технологии.

Литература

1. Романовский Б.В. Современный катализ: наука или искусство? Соросовский образовательный журнал, 2000. – Т. 6, № 9. С. 43–48.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

А.П. Ильин, Л.О. Роот
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: ilyin@tpu.ru

Анализ термодинамики образования нитридов при горении алюминия и других порошкообразных простых веществ в воздухе показал, что окисление до оксидов выгоднее, чем до нитридов [1]. Поэтому длительное время в зарубежных, советских и российских научных школах существовала точка зрения об инертности азота воздуха при горении [2; 3]. Более подробные расчеты [4] показали, что при горении алюминия в воздухе может образовываться нитрид алюминия в виде промежуточного продукта, который доокисляется до оксидов кислородом. Экспериментально установлено, что при сгорании нанопорошка (НП) алюминия в воздухе продукты содержали 30 мас. % кристаллической фазы нитрида алюминия [5; 6]. Согласно ранее предложенному механизму образования нитрида алюминия, основанному на температурном состоянии системы O–N–Al, при высоких температурах (2 200–2 400 °С), происходит вытеснение кислорода азотом из летучего субоксида Al_2O.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное доказательство формирования нитридов металлов, бора и кремния вследствие химической дезактивации молекулярного кислорода воздуха при высокой температуре.

Повышение скорости горения на второй стадии связывали с переходом реакции «газ – твердое тело» в процесс, протекающий в газовой фазе. В то же время, расчеты изобарно-изотермического потенциала показали, что реакция образования нитрида алюминия при взаимодействии субоксида алюминия с азотом практически обратима и протекает медленно, что не соответствует результатам эксперимента [7]. Повышение давления воздуха при горении НП алюминия повышает выход нитрида алюминия в очень узком диапазоне давления: 2–3 избыточные атм. [8].

С помощью ранее предложенного механизма нитридообразования [5; 6] невозможно объяснить формирование нитридов титана, циркония и других элементов. Оксиды и субоксиды этих элементов характеризуются очень высокой температурой сублимации, поэтому их образование не может протекать в газовой фазе. На это указывают также микрофотографии продуктов сгорания, на которых отсутствуют нитевидные кристаллы, а исходные форма и размеры частиц оксидов металлов практически сохраняются, но увеличивается их трещиноватость (рис. 1).

При проведении экспериментов по горению НП алюминия в воздухе и в калориметрической бомбе наблюдались колебательные процессы по температуре и яркости свечения на высокотемпературной стадии (рис. 2). На этой стадии при 2 200–2 400 °С происходили колебания по температуре на ± 200 °С. По ТГ зависимости причиной колебаний являлось увеличение–уменьшение скорости горения. На образцах с небольшим сроком хранения наблюдали до 6 циклов колебаний. При повышении скорости горения НП алюминия и увеличении выделяемой энергии (температура и электромагнитное излучение) скорость окисления уменьшалась. После этого снижалась выделяемая при горении энергия и вновь повышалась скорость горения и светимость. В рамках ранее предложенной модели нитридообразования [5; 6] объяснение колебательных процессов затруднительно. В то же время экспериментально наблюдаемый факт образования двухуровневых вискеров объясняется протеканием колебательных процессов, во время которых на нитевидные кристаллы более крупных размеров осаждаются более мелкие вискеры.

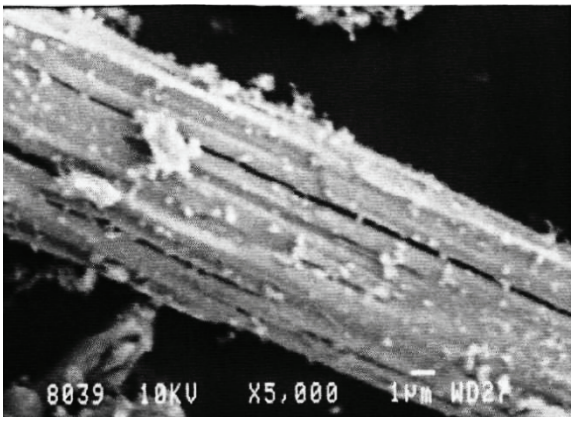


Рис. 1. Микрофотография продуктов сгорания в воздухе смеси нанопорошка алюминия и ZrO_2 [9]

В процессе горения НП алюминия при достижении максимальной яркости свечения образец был раздавлен между двумя стальными пластинами. Тем самым было остановлено горение и «заморожены» промежуточные продукты. Установлено, что отношение содержания нитрида алюминия к оксиду алюминия в несколько раз превышало это же соотношение для конечных продуктов сгорания. Учитывая, что при охлаждении происходило частичное окисление нитрида, то на промежуточной стадии горения происходит взаимодействие НП алюминия преимущественно с азотом воздуха. Этот экспериментальный результат можно объяснить только дезактивацией кислорода во время горения: процесс длится от 15 до 100 с.

На дезактивацию кислорода указывает тот факт, что при увеличении массы навески от 0,5 до 15,0 г выход нитрида алюминия увеличивается в 1,8 раза. При этом с увеличением массы навески увеличивается и светимость горящего НП, что может означать понижение активности кислорода за счет эмиссии электромагнитного излучения высокой плотности мощности.

Повышение выхода нитрида алюминия до 81 мас. % наблюдалось в конечных продуктах сгорания в воздухе при облучении горящего НП алюминия ультрафиолетовым излучением с длиной волны $\lambda \leq 366$ нм.

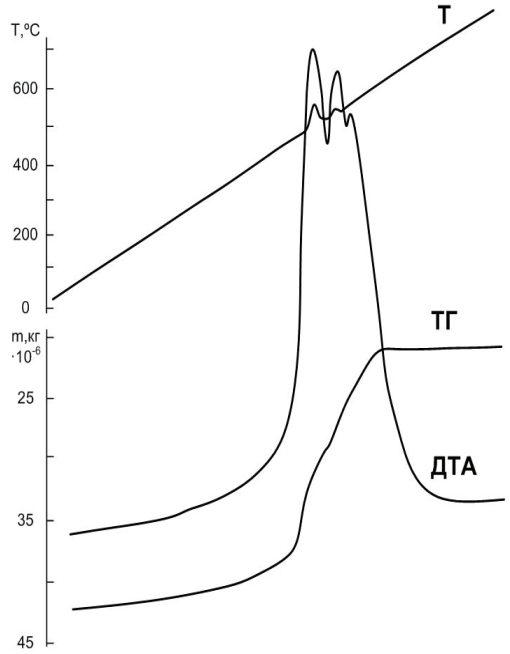


Рис. 2. Дериватограмма нанопорошка алюминия в смеси азота с кислородом (18 об. %) (воздух) (масса образца – 49,9 мг, скорость нагрева – 10 град/мин, ТГ – 50 мг, ДТА – 1/15, степень окисленности образца – 41,1 %)

Для возможной дезактивации кислорода в работе использовали поток инфракрасного (ИК) излучения. Для создания потока использовали устройство с концентратором излучения, снабженное тремя кварцевыми лампами с йодным циклом мощностью по 120 Вт. Согласно полученным результатам воздействие ИК излучения, сопровождающееся дополнительным нагревом продуктов сгорания НП алюминия, привело к снижению выхода фазы нитрида алюминия на 20 %. В то же время при облучении ИК излучением при горении смеси НП алюминия с диоксидом титана (50:50), согласно результатам рентгенофазового анализа, выход фазы нитрида титана увеличился на 35 %, что объясняется дополнительной дезактивацией кислорода при действии ИК излучения.

Эксперименты, осуществленные в [10], показали, что при действии энергии высокой плотности мощности на твердое ракетное топливо (при его горении) в случае положительного кислородного баланса в конечных продуктах сгорания обнаружен нитрид углерода (C_3N_4), что также указывает на дезактивацию кислорода.

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях связана с особенностями электронной структуры молекулы: она является бирадикалом [15]. При воздействии электромагнитного излучения триплетную молекулу кислорода можно перевести в синглетное состояние O≡O [16]. Такой адиабатический процесс запрещен квантовыми правилами симметрии. Вероятно, что при высоких температурах и аномальной светимости в процессе горения химические затраты на прямой переход триплетного кислорода снимаются. Это подтверждается результатами экспериментов: дезактивация триплетного кислорода протекает как при действии УФ излучения, так и при воздействии ИК излучения на процесс горения. В последнем случае это могут быть многоквантовые переходы в синглетное состояние.

Литература

1. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
2. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачёв В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
3. Сарнер С. Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969. – 404 с.
4. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19, № 3. – С. 22–29.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 71–72.
6. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–34.
7. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
8. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.
9. Амелькович Ю.А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Томск, 2008. – 16 с.
10. Архипов В.А., Бондарчук С.С., Коротких А.Г. и др. Влияние дисперсности алюминия на характеристики зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 148–159.
11. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.
12. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир, 1969. – 772 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

А.С. Жарков, Е.А. Петров, А.В. Фролов, В.Н. Беляев, Д.Ю. Глазев
АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,
e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru

При использовании наноалмазов (НА) в гетерогенных системах необходимо точно определить их физико-химические свойства для обеспечения стабильности протекающих процессов с использованием наночастиц. Правильный выбор характеристик, а также параметров, выражающих интенсивность их проявления, требуют знания природы данного материала. Учитывая, что химическая активность данного материала обусловлена свойствами его поверхности, важно установить взаимосвязь между свойствами поверхности отдельных частиц и физико-химическими свойствами материала в целом.

В отличие от ядра алмазных частиц, которое формируется на стадии синтеза, поверхность претерпевает многократные воздействия разных сред и температур. Состав и структура наноалмазов проходит несколько этапов формирования. На первом этапе – этапе синтеза формируется компонентный состав углеродной системы, куда входят алмазная фаза углерода, смесь переходных и рентгеноаморфных фаз углерода и неуглеродные примеси. Вторым и наиболее важным этапом является химическая очистка продуктов синтеза. Неравновесные условия детонационного превращения предопределяют формирование полидисперсных и структурно неоднородных наночастиц алмаза, которые входят в систему конденсированных детонационных углеродов. Химическая очистка, как стадия выделения алмазной фазы из продуктов синтеза, представляет собой высокотемпературный процесс окисления примесей. Окисление проводится кислотами, щелочами или газами, причем природа применяемых реагентов различна, а механизмы окисления неоднородны. Поэтому НА значительно отличаются по структуре, составу и реакционной активности.

Поверхность алмазных наночастиц – это слой углерода конечной толщины находящийся на границе раздела фаз. Окисление такого материала идет равномерно и кинетические параметры этого процесса у каждого вида наноалмазов принимают различные значения.

В данной работе проведено сравнение термохимических свойств, а также рассмотрено влияние дисперсности и функционального состава поверхности на характеристики процесса окисления отдельных фракций НА производства АО «ФНПЦ «Алтай».

Для сравнения характеристик НА использованы методы дифференциально-термического анализа и термогравиметрический анализы (ДТА и ТГА, соответственно). По существу, они являются полуколичественными методами анализа, но применение ТГА является перспективным, так как
он чувствителен ко всем компонентам смеси углеродных наноматериалов.

Структурная неоднородность дисперсной фазы золя влияет на нестабильность состава и свойств данной системы, что затрудняет ее изучение и аттестацию. Поэтому важным этапом исследования НА стал этап фракционирования золей и комплексного анализа выделенных фракций, свойства которых зависят от вида и длительности обработки материала.

Для исследования свойств НА использовались алмазные гидрозоли, представляющие собой полидисперсные системы углеродных агрегатов размером 10…1500 нм (продукт НА марки УДА-В-ГО), полученные в АО «ФНПЦ «Алтай». В нашем распоряжении были образцы полученные методом ультрацентрифугирования при различных значениях g, позволяющим получать фракции с узкой дисперсией размеров (табл. 1).

Таблица 1

Распределение размеров фракций НА

№	Центробежная нагрузка	Средний размер частиц (агрегатов), нм	Массовая доля фракции, %
1	до 100g	645	6
2	от 100g до 500g	563	16,65
3	от 500g до 1000g	494	13,3
4	от 1000g до 2000g	425	11,7
5	от 2000g до 3000g	280	9,38
6	от 3000g до 4000g	245	8,2
7	от 4000g до 5000g	203	7,16
8	от 5000g до 6000g	125	5,85
9	от 6000g до 7000g	105	4,49
10	от 7000g до 8000g	87	3,24
11	от 8000g до 9000g	63	2,44
12	от 9000g до 10000g	45	3,82
13	свыше 10000g	22	7,77

* Данные получены на приборе ZPW 388 (США)

Результаты исследований показали, что в алмазном гидрозоле существует три вида агрегатов:
1 вид – «единичные». Состоят из менее, чем 10 первичных частиц. Условия выделения – 7000–20000 g. Средний размер R_n = (50 ± 20) нм. Массовая доля – 14 %.

2 вид – структурированные агрегаты очистки. Средний размер R_n = (200±100) нм. Состоят из 10–25 первичных частиц. В жидких средах способны образовывать обратимые коагуляционные структуры большего размера при изменении pH среды.

Эффективные условия выделения 1 000–7 000 g. Массовая доля – 50 %.

3 вид – коагуляты синтеза. Эффективные условия выделения – менее 1 000 g. Средний размер R_n = (500±100) нм. Не разрушаются диспергированием. Массовая доля – 36 %.

Определение термохимических свойств фракций проводилось при следующих условиях: скорость нагревания 10г/мин при постоянной скорости подачи воздуха; первый этап нагревания – 100 °С, выдержка при 100 °С в течение 10–15 минут для удаления влаги; второй этап – 100–850 °С – этап окисления, прохождение через максимум скорости.

В ходе эксперимента фиксировались: скорость окисления, тепловые эффекты, потеря массы, температура изменения режима окисления. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термохимические характеристики фракций НА

№	Скорость окисления, мг/мин	Потеря массы, %	Тепловой эффект Н, кДж/г	Температура окисления T_{max}, °С	Интервал активности, °С
1	–0,34	84,42	22,7	601,7	534–615
2	–0,34	85,63	23,2	601,5	536–616
3	–0,34	89,33	24,8	601,2	540–617
4	–0,30	90,24	25,3	600,5	549–618
5	–0,30	88,54	25,4	600,2	540–615
6	–0,29	84,20	25,6	599,8	533–613
7	–0,59	84,12	25,6	599,6	532–610
8	–0,68	84,03	25,7	599,2	532–609
9	–0,73	83,86	25,6	598,9	531–607
10	–0,81	83,55	25,7	598,7	530–605
11	–0,84	83,09	25,7	598,6	529–600
12	–1,26	86,62	26,6	594,1	536–595
13	–1,14	78,19	27,6	563,9	503–553

Для детонационных наноалмазов доля атомов, принадлежащих развитой поверхности, соизмерима с долей атомов объемной фазы [1]. Расчеты показывают, что при размере агрегата 10 нм поверхности принадлежит около 40 % атомов, в то время как для агрегата 100 нм в диаметре – всего 10% [2]. То есть с уменьшением размера агрегатов возрастает доля поверхностной фазы, что существенным образом изменяет реакционную активность отдельных фракций алмаза. Процесс окисления таких материалов протекает нестабильно и должен зависеть от дисперсности исследуемого материала и от состава поверхностных соединений.

Таким образом, проведенные исследования реакционной активности наноалмазов при окислении на воздухе показали, что с уменьшением дисперсности НА (фракции от № 1 до № 13) температура окисления снижается с одновременным увеличением теплового эффекта и скорости окисления. Причем общая потеря массы при окислении у тонких фракций меньше чем у фракций с большим средним размером. Эти данные могут свидетельствовать о более развитой поверхностной структуре тонких фракций, содержащих большее количество функциональных кислородсодержащих групп и способствующих окислению углеродной структуры при меньших температурах, а также о неоднородном распределении алмазной и неалмазной структур в объеме агрегатов фракций НА.

Вывод об увеличении числа поверхностных групп с увеличением величины ускорения (g), действующего на образцы во время центрифугирования, можно сделать также из данных о наличии карбоксильных (соответствующая частота 3 411 $см^{-1}$ и 1 626 $см^{-1}$, лактоновых (1 126 $см^{-1}$) и эфирных (1 252 $см^{-1}$) поверхностных групп, а также о присутствии алифатических атомов Н (2 942 $см^{-1}$) в ИК-спектрах представленных на рис. 1.

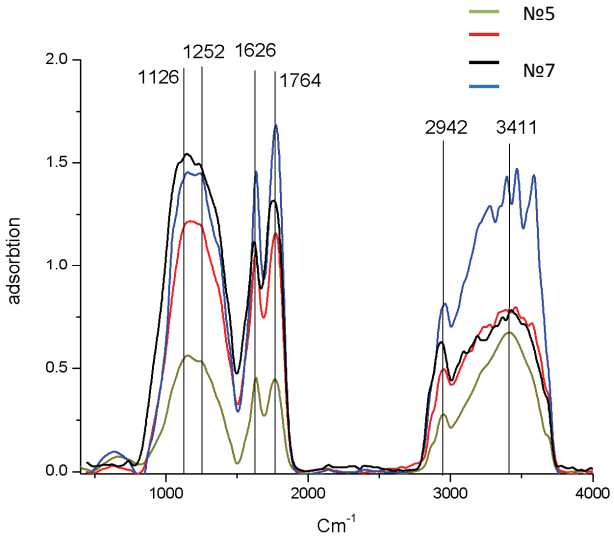


Рис. 1. ИК-спектры фракций НА

Поскольку исследования показали, что активность материала связана с составом и функциональностью поверхности агрегатов, то получать алмазные материалы с фиксированным соотношением алмазной и неалмазной фаз и стабильными физико-химическими характеристиками можно путем разделения системы на фракции.

Литература

1. Губаревич Т.М., Сатаев Р.Р., Ларионова И.С. Передовой производственный опыт. – 1990. – № 6. – С. 10–12.

2. Ларионова И.С., Фролов А.В., Полева Л.И. и др. // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 3. – С. 1–3.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР В ГИДРОЗОЛЯХ НАНОАЛМАЗОВ

Г.А. Чиганова, **, Е.Ю. Государева**
*Сибирский федеральный университет,
**Отдел молекулярной электроники Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск
e-mail: chiganov@akadem.ru

Гидрозоли наноалмазов детонационного синтеза (НА) активно используют в различных областях, ряд их применений предполагает присутствие электролитов: в технологиях гальваники, в полировальных составах, при электрофоретическом получении пленок. Изучение агрегативного и седиментационного поведения гидрозолей НА в присутствии электролитов остаются актуальными, в данной работе приведены результаты исследований влияния индифферентных электролитов – хлоридов калия и натрия.

Объектом исследования были гидрозоли наноалмазов, полученных при детонации смеси тринитротолуола с гексогеном в атмосфере диоксида углерода [1] и очищенных от неалмазного углерода по способу [2].

При содержании хлорида калия до $0{,}5\cdot10^{-3}$ М низкоконцентрированные системы с НА седиментационно устойчивы длительное время, несмотря на то, что согласно расчетам по теории ДЛФО потенциальный барьер, обусловленный электростатическими силами отталкивания, менее 4 $k_БT$. Устойчивость к оседанию растущих агрегатов в этих системах объясняется наличием развитых гидратных слоев на поверхности НА, для разрушения которых необходимы высокие концентрации электролита. Так, в 1 М растворе KCl происходит быстрое расслоение гидрозолей на осадок НА и дисперсионную среду.

Образование медленно уплотняющихся коагуляционных структур зависит от числа межчастичных контактов, соответственно от концентрации дисперсной фазы. В отсутствие электролита такие структуры образуются при увеличении массового содержания НА до 2,6 %, утоньшение гидратных слоев в результате воздействия электролитов приводит к их формированию при более низких концентрациях твердой фазы.

В 0,2 М растворе KCl сплошные коагуляционные структуры образуются уже в 0,3 % дисперсиях НА. Исследование кинетики уплотнения структур показало более высокое влияние на гидратные слои ионов натрия, что согласуется с лиотропным рядом ионов щелочных металлов по возрастанию энергии гидратации.

Введение глицерина, используемого в ряде полировальных составов в соотношении к воде 1:10, практически не изменяет характер седиментации и вид ее кинетических кривых.

Согласно [3] обязательным условием высоких эксплуатационных свойств полировальных композиций с НА является их седиментационная устойчивость. При создании паст агрегативная неустойчивость способствует образованию седиментационно стабильных коагуляционных структур [3].

На основании проведенных исследований приготовлены алмазсодержащие полировальные составы, применение которых показало низкий уровень шероховатости поверхности обработанных кремниевых пластин.

Литература

1. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 302, № 3. – С. 611–613.

2. Чиганов А.С., Чиганова Г.А., Тушко Ю.В., Ставер А.М. / Патент РФ № 2004491, МКИ С 01 В 31/06 // Б.И. 1993. – № 45–46. – С. 85.

3. Юзова В.А. Автореф. дис. … канд. техн. наук. Красноярск, 1998. – 23 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

М.А. Инкар, Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, e-mail: macos92@list.ru

Введение

Одним из перспективных направлений развития материаловедения, актуально и наиболее динамично развивающей областью на сегодняшний день является изучение и использование наноматериалов.

Наноразмерные порошки кобальта обладают большой индукцией насыщения и являются перспективным материалом для создания магнитных жидкостей, компактных композиционных материалов, в системах магнитного охлаждения, в медицине и биологии.

Вопросам синтеза наночастиц кобальта посвящен ряд работ. Однако свойства нанопорошка, влияние условий получения наночастиц на их размеры, дисперсность, состав и свойства до настоящего времени изучены недостаточно.

В связи с этим целью данной работы было определение механизма восстановления кислородсодержащих соединений кобальта.

Исходные материалы и методы исследование

Нанопорошки кобальта получены методом химического диспергирования. Данный метод заключается в осаждении гидроксида кобальта из раствора солей щелочью с последующем восстановлением. В качестве исходной соли использовался азотнокислый кобальт шестиводный $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, в качестве щелочного реагента NaOH. Осаждение проводилось при постоянном pH с последующим восстановлением в интервале температур от 220 °С до 300 °С с разными временами выдержки.

Качественный и количественный фазовый анализ образцов определялись на рентгеновском дифрактометре «Дифрей 401».

Магнитные свойства восстановленных образцов исследованы методом вибрационной магнитометрии «ВМА-1». Были проведены по две серии измерений магнитных свойств каждого образца, чтобы получить наиболее точные результаты.

Морфология и дисперсность исходного гидроксида и полученных нанопорошков кобальта исследованы методами электронной микроскопии: на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6700F и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 фирмы «JEOL». По микрофотографиям определены средние размеры зародышей недовосстановленных образцов и средние размеры частиц исходного гидроксида кобальта и полученного металлического кобальта.

Результаты исследований и их анализ

По результатом рентгенофазового анализа образцы, восстановленные в интервале температур от 220 °С до 300 °С, состоят из нескольких фаз: α-Co (ГПУ), β-Co (ГЦК) и CoO (табл. 1). С повышением температуры восстановления и с увеличением времени выдержки процентное содержание фазы Co-ГПУ увеличивается, а содержание Co-ГЦК и оксида кобальта соответственно уменьшается. Присутствие фазы CoO в небольших количествах можно объяснить тем, что при пассивации на поверхности образца образуется защитная оксидная пленка, которая предохраняет от самовозгорания. Также в недовосстановленных образцах присутствует фаза Co_3O_4, и CoO в больших количествах.

Таблица 1

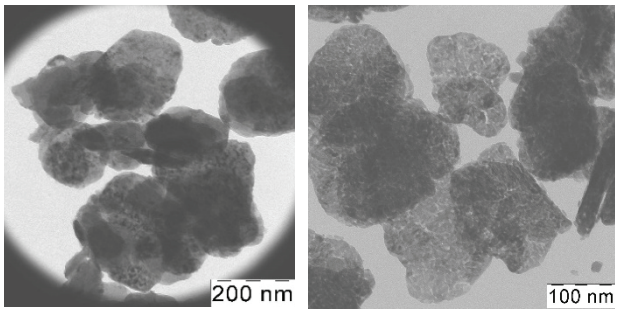
Результаты количественного фазового анализа ($(Co_{x,y})$ *x* – температура, y – время выдержки восстановления)

Образец	Фаза, массовых долей, %			
	α-Co	β-Co	CoO	Co_3O_4
$Co_{220,\ 30}$	–	–	23	77
$Co_{220,\ 60}$	–	–	42	58
$Co_{220,\ 90}$	25	12	38	25
$Co_{220,\ 95}$	32	14	54	–
$Co_{220,\ 100}$	49	17	34	–
$Co_{220,\ 105}$	52	16	32	–
$Co_{220,\ 110}$	77	14	9	–
$Co_{220,\ 115}$	78	13	9	–
$Co_{220,\ 120}$	81	11	9	–
$Co_{220,\ 150}$	85	7	8	–
$Co_{240,\ 45}$	24	18	40	18
$Co_{240,\ 60}$	55	17	29	–
$Co_{240,\ 75}$	84	10	6	–
$Co_{260,\ 45}$	45	17	38	–
$Co_{260,\ 60}$	72	15	13	–
$Co_{260,\ 180}$	84	7	9	–
$Co_{280,\ 50}$	69	15	16	–
$Co_{280,\ 60}$	74	15	11	–
$Co_{280,\ 100}$	79	11	10	–
$Co_{280,\ 120}$	84	6	10	–
$Co_{300,\ 40}$	63	18	19	–
$Co_{300,\ 60}$	89	7	4	–

Исследования морфологии и дисперсности исходного гидроксида кобальта методами электронной микроскопии показали, что гидроксид кобальта кристаллизуется в частицы в форме дисков (рис. 1, *а*).

Прокаленный гидроксид кобальта по данным рентгенофазового анализа состоит только из фазы оксида кобальта, и, как показала электронная микроскопия, дегидратация происходит в пределах частиц гидроксида (рис. 1, *б*). Также по микрофотографиям можно увидеть, что в сплошном материале образовались поры, что обусловлено убылью массы материала.

Измерения среднего диаметра и толщины частиц гидроксида и оксида кобальта (табл. 2) показали, что при дегидратации ни форма, ни размер частиц исходного гидроксида практический не изменяется, т.е. оксид существует в пределах частиц, сформировавшихся при осаждении гидроксида.



а *б*

Рис. 1. Микрофотография: а) $Co(OH)_2$; б) CoO

Таблица 2

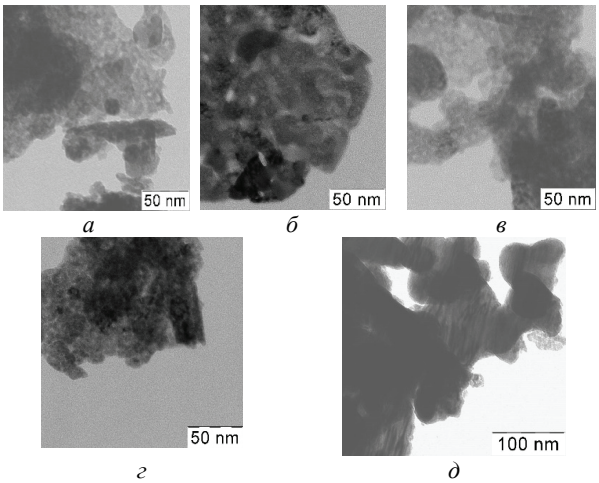
Размерные характеристики частиц гидроксида и оксида кобальта

Образец	Средние размеры частиц, нм	
	диаметр	толщина
$Co(OH)_2$	245	55
CoO	237	54

Из результатов ПЭМ-исследований восстановленных нанопорошков следует, что в частицах оксида образуются зародыши металлической фазы, с увеличением времени выдержки их количество растет, а размер, который составляет 2,(3) нм, остается неизменным (рис. 2). На этом рисунке представлены ПЭМ-микрофотографии образцов, восстановленных при температуре 220 °С, с разными временами выдержки. По микрофотографиям можно увидеть, что при времени восстановления 30 минут (рис. 2, *а*) в материале присутствует небольшое количество зародышей металла, при 60 минут (рис. 2, *б*) их становится больше, при времени выдержки 90 минут (рис. 2, *в*) количество зародышей значительно возрастает, а при 110 минут (рис. 2, *г*) частица практический состоит из маленьких зародышей металла. А уже в 115 минуте (рис. 2, *д*) маленькие металлические частицы коагулировали, образуя крупные металлические частицы. Коагуляция образцов происходит только после того, как вся частица оказывается состоящей из маленьких металлических зародышей. Также по микрофотографиям можно увидеть, что до образования крупных металлических частиц в образцах сохраняется морфология гидроксида кобальта, и только в восстановленных образцах, которые состоят из коагулированных металлических частиц морфология материала изменяется.

Результаты измерений диаметров частиц металлического кобальта по ПЭМ-микрофотографиям, представлены в табл. 3.

Как видно из полученных данных, повышение температуры и времени выдержки восстановления приводят к увеличению средних размеров частиц до определенной величины – около 43 нм. Средний размер образцов, которые составляют менее чем 40 нм, являются недосвосстановленными (см. табл. 1). При увеличении времени изотермической выдержки средние размеры наночастиц металлического кобальта не изменяются.



а *б* *в*

г *д*

Рис. 2. Микрофотография образцов: а) $Co_{220,\ 30}$; б) $Co_{220,\ 60}$; в) $Co_{220,\ 90}$; г) $Co_{220,\ 110}$; д) $Co_{220,\ 115}$

Таблица 3

Размерные характеристики частиц Co

Образец	Средний диаметр наночастицы, нм
$Co_{220,\ 110}$	39
$Co_{220,\ 115}$	42
$Co_{220,\ 120}$	43
$Co_{220,\ 150}$	44
$Co_{240,\ 60}$	26
$Co_{240,\ 75}$	39
$Co_{260,\ 60}$	40
$Co_{260,\ 180}$	44
$Co_{280,\ 50}$	37
$Co_{280,\ 60}$	42
$Co_{280,\ 100}$	43
$Co_{280,\ 120}$	43
$Co_{280,\ 180}$	44
$Co_{300,\ 40}$	38
$Co_{300,\ 60}$	43

Петли гистерезиса во всех исследованных образцах имеют типичный ферромагнитный характер. Кривые расположены симметрично относительно начало координат, что объясняется наличием ферромагнитного ядра кобальта. Антиферромагнитная оболочка оксида кобальта не сказывается на магнитных свойствах нанопорошков [1].

По полученным данным максимальное значение коэрцитивной силы $70{,}5 \cdot 10^3$ А/м (табл. 4) достигается тогда, когда средний диаметр наночастицы имеет размер ≈ 20 нм. Как известно [1–2], размерная зависимость коэрцитивной силы H_c представляют собой кривую с экстремумом, максимум который для наночастиц кобальта приходиться по разным оценкам на интервал от 20 до 35 нм [3–5]. При достижении среднего диаметра ≈ 40 нм коэрцитивная сила становится практический стабильной.

Изучение намагниченности насыщения M_S нанопорошка кобальта показало, что при увеличении

среднего диаметра частиц M_S стабильно растет, и при достижении 40 нм значение намагниченности насыщения не изменяется.

Таблица 4

Магнитные характеристики нанопорошка кобальта

Образец	H_C, А/м·10^3	M_S, Гс·см^3/г	M_r, Гс·см^3/г	M_S/M_r
$Co_{220,\ 30}$	59,5	1	0	0
$Co_{220,\ 60}$	70,5	6	2	0,31
$Co_{220,\ 90}$	64,9	60	22	0,36
$Co_{220,\ 95}$	64,1	71	27	0,37
$Co_{220,\ 100}$	63,6	83	31	0,37
$Co_{220,\ 105}$	63,3	103	38	0,37
$Co_{220,\ 110}$	63,2	132	51	0,39
$Co_{220,\ 115}$	63,1	141	56	0,39
$Co_{220,\ 120}$	62,9	143	58	0,41
$Co_{220,\ 150}$	62,9	143	58	0,41

Размерные зависимости коэрцитивной силы Hc и намагниченности насыщения представлена на рис. 3. Из графика видно, что значение Hc растет с увеличением среднего размера частиц нанопорошка кобальта.

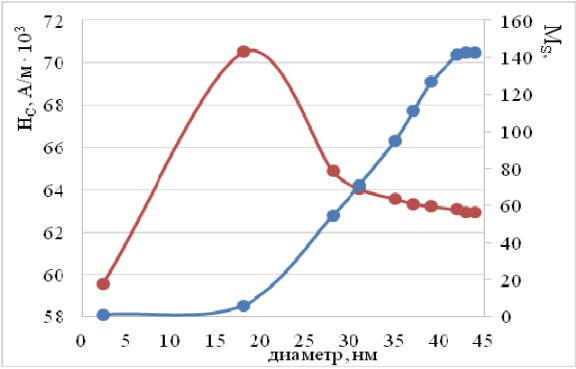


Рис. 3. Размерная зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения восстановленных образцов

Наименьшее значение магнитных свойств наблюдается в образце, полученном при времени выдержки восстановления 30 минут. Далее идет максимальный рост коэрцитивной силы, это связано с увеличением размера металлических частиц кобальта. Значения намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_r растет с увеличением размера нанопорошка кобальта. Это, по всей видимости, связано с тем что, в образцах уменьшается доля частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии. Коэффициент прямоугольности M_S/M_r увеличивается до интенсивного роста металлических частиц, т. е. до 90 минут по электронно-микроскопическим результатом. Далее значение M_S/M_r практический остается неизменным. По литературным данным [6] максимально возможное значение коэффициента прямоугольности M_S/M_r для произвольно ориентированных частиц составляет 0,48.

В качестве гипотезы отсутствия коагуляции (или роста зародышей) можно предположить образование вокруг каждого из них прослойки из молекул воды (рисунок 4). Сначала в оксидном агрегате образуются маленькие зародыши с прослойкой из молекул воды, с увеличением времени их количество возрастает. Молекулы воды, образующиеся в ходе восстановления, оказываются зажатыми в капилляре между оксидом и металлом, что затрудняет их диффузию. Только после ухода молекул воды происходит коагуляция металлических зародышей кобальта.

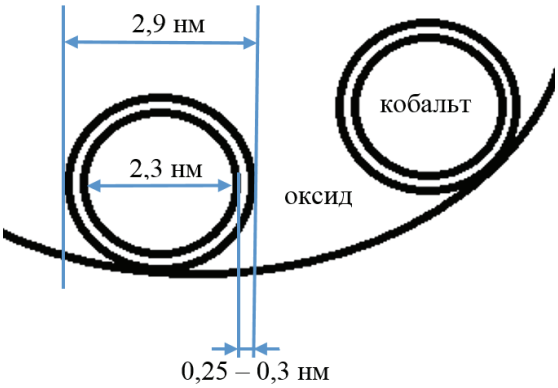


Рис. 4. Модель сосуществования зародышей

Действительно, проведенные расчеты показали, что при диаметре металлического зародыша 2,3 нм размер оксида, из которого этот зародыш образовался, равен 2,9 нм. В результате между зародышем и материалов образуется зазор в 0,25–0,3 нм, что соответствует размеру молекулы воды, образующейся в ходе восстановления.

По полученным данным и проведённым расчетам предложен механизм восстановления гидроксида кобальта. На рис. 5 представлены этапы восстановления образцов.

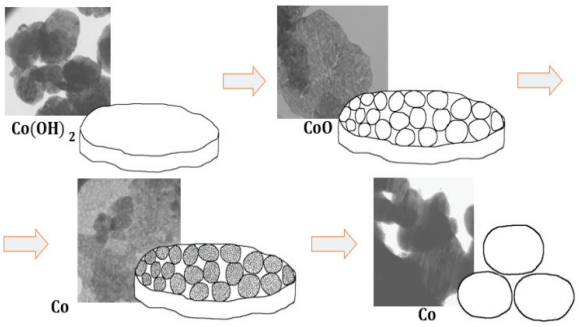


Рис. 5. Механизм восстановления образцов

В пределах исходной гидроксидной частицы образуется оксидная фаза, которая собрана в агрегаты, совпадающие по размерам с диаметром и толщиной исходной частицы гидроксида кобальта. На этих частицах оксида образуются зародыши металлической фазы, количество которых возрастает с увеличением времени восстановления. В определенный момент времени эти мелкие зародыши металлической фазы коагулируют в более крупные, образуя большие металлические частицы кобальта.

Из одной частицы гидроксида кобальта со средним диаметром 245 нм и толщиной 55 нм формиру-

ется одна частица металлического кобальта с размером 114 нм. По полученным данным средний диаметр металлической частицы составляет 43 нм, поэтому:

$$n_{\mathrm{Co}} = \frac{114}{43} \approx 3$$

Таким образом, из одной частицы гидроксида кобальта образуются 3 частицы металлического кобальта.

Выводы

Можно сделать следующие выводы:

Установлено, что размер зародышей металлической фазы равен 2,(3) нм и не изменяется вплоть до коагуляции образцов.

Выявлено, что средний размер восстановленных частиц металлического кобальта составляет ~ 43 нм, который не увеличивается с ростом времени изотермической выдержки.

Показано, что у кобальта критический радиус однодоменности составляет ≈ 20 нм.

Установлено, что значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности растет с увеличением размера нанопорошка кобальта, что связано с уменьшением в образце числа частиц, находящихся в суперпарамагнитном состояний.

Предложена гипотеза отсутствия коагуляции или роста зародышей кобальта, предположительно связанное с образованием вокруг каждого из зародышей прослойки из молекул воды.

Определено, что из одной частицы исходного гидроксида образуется три наночастицы металлического кобальта.

Предложен механизм восстановления гидроксида кобальта водородом.

Литература

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.

2. Size effect and magnetic properties // Journal of Alloys and Compounds. – URL: http://ac.els-cdn.com (дата обращения: 02.12.2014).

3. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 366 с.

4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтосодержащих наночастиц // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 3–47.

5. Непийко С.А. Физические свойства малых металлических частиц. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 246 с.

6. Василевский Ю.А. Носители магнитной записи. – М.: Искусство, 1989. – 287 с.

ПОВЫШЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОМ НАНОПОРОШКЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКОМ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: pasembellum@mail.ru

Изучено влияние облучения потоком электронов на параметры окисления нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе. Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410° С до 445° С и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 % до 5,3 %: её зависимости от дозы облучения не установлено. Выделение тепловой энергии происходило в 2 стадии: на первой стадии (до ~ 660° С) наблюдался, в целом, рост теплового эффекта. На второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (поглощенная доза 45,0 кГр), на 2576 Дж/г превышала тепловой эффект для необлученного нанопорошка алюминия. Запасенная энергия является дополнительным стимулирующим фактором в процессах синтеза композиционных материалов, интерметаллидов, в реакциях получения водорода и различного вида синтезов.

I. Введение

При переводе металлов в нанодисперсное состояние наблюдается появление новых свойств нанопорошков, в том числе запасание нанопорошками энергии. При этом запасенная энергия связана с энергией поверхности наночастиц, а также энергия может запасаться в их структуре. Запасенная поверхностью энергия ограничена устойчивостью наночастиц: если диаметр частицы меньше 30 нм, то такие частицы невозможно стабилизировать в воздухе [1]. На основе экспериментальных результатов, например снижения толщины защитной пленки при уменьшении размеров частиц сделано предположение о существовании двойного электрического слоя обладающего псевдоемкостью [2].

Возрастающий интерес к порошкам и нанопорошкам алюминия [3] обусловлен их использованием в качестве спекающих добавок в порошковой металлургии [4], в качестве высокоэнергетических добавок в ракетные топлива и пиротехнические смеси. Кроме того, развитие и распространение технологий 3D печати требует создания порошковых материалов, способных спекаться при низких энергозатратах на разогрев и за короткий промежуток времени. Одним из возможных путей решения этой проблемы является облучение порошковых материалов высокоэнергетическими потоками электронов, что приводит к запасанию энергии в нанопорошке [5]. Ранее было установлено, что при облучении нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, W, Al наблюдалось увеличение теплового эффекта их окисления в воздухе, которое авторы связали с процессом накопления положительного заряда металлической части частицы внутри изолирующей оксидно-гидроксидной оболочки и релаксации зарядов при нагревании. Предположительно в этих экспериментах при облучении электронами происходил разогрев нанопорошков, что влияло на величину теплового эффекта. В этих экспериментах температура нанопорошков при облучении не контролировалась, поэтому для получения более корректных данных было необходимо облучить нанопорошок алюминия с контролем температуры.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния облучения нанопорошка алюминия потоком ускоренных электронов на величину его запасенной энергии и другие параметры окисления нанопорошка алюминия.

II. Методики экспериментов

Нанопорошок алюминия представлял собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм. В пассивированном малыми добавками воздуха [6] нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляло 88 мас. %, содержание оксидов и гидрооксидов ~ 6 мас. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляло ~ 6 мас. %. При этом содержание металлических примесей (железо, марганец, медь) не превышает 0,3 мас. %. Насыпная плотность исследуемого образца нанопорошка алюминия равна 0,2 г/см^3. Пассивированный нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне, не пирофорен, но при нагревании взаимодействует практически со всеми известными веществами [7–9].

Для облучения нанопорошка алюминия использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией до 360 кэВ, который генерировали с использованием импульсного электронного ускорителя АСТРА-М, разработанного в Томском политехническом университете [10–12].

На рис. 1 представлена схема проведения эксперимента по облучению нанопорошка алюминия.

Образец *4* располагали на экспериментальном столе *2* на расстоянии 100 мм от плоскости выпускного окна ускорителя *1*. Для заданного расстояния с помощью дозиметрической пленки было установлено, что неоднородность распределения поглощённой дозы по сечению не превышает

5 % для диаметра 100 мм по оси выпускного окна за 10 импульсов тока электронного пучка.

Для проведения экспериментов нанопорошок алюминия (100 мг) помещали в конверт из алюминиевой фольги с линейными размерами 5x3 см и толщиной 10 мкм. Экспозиционную дозу регулировали количеством импульсов электронного пучка. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Температуру поверхности образца контролировали с помощью тепловизора (Fluke TiR10). При облучении образца его температура не превышала 40 °С.

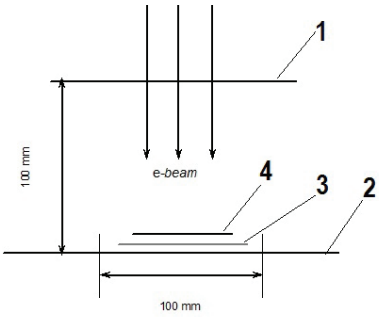


Рис. 1. Схема проведения эксперимента.
1 – выпускное окно ускорителя электронов;
2 – экспериментальный стол;
3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

Используя результаты оценки поглощённой дозы, с помощью диагностического оборудования ускорителя была произведена оценка скорости набора поглощенной дозы в пробе порошка за 1 импульс электронного пучка. Длительность импульса мощности электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~ 100 нс.

С помощью калориметра полного поглощения [13] установлено, что за 50 импульсов электронного пучка в образце выделяется ~3,5 J, что соответствует поглощённой дозе ~ 13 кГр. Учитывая соотношение массовых толщин конверта и помещённой в него пробы порошка, поглощённая доза в пробе составляла порядка 35 % от поглощённой дозы образца. Таким образом, поглощённая нанопорошком алюминия доза после 50 импульсов составила ~ 4,5 кГр.

Величину запасенной энергии в нанопорошке алюминия определяли с помощью метода дифференциального термического анализа (DTA) [5] в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета, термоанализатор STD Q600, по изменению величины экзотермического эффекта при нагревании нанопорошка алюминия в воздухе.

III. Результаты экспериментов

Окисление нанопорошка алюминия в воздухе при нагревании протекал в несколько стадий с образованием оксида и нитрида алюминия в конечных продуктах [8; 14]. Окисление нанопорошка алюминия на первой стадии сопровождалось экзотермическим эффектом сгорания накопленного водорода на поверхности наночастицы [5]. В процессе выгорания водорода происходило накопление γ-Al_2O_3, который с внутренней поверхности взаимодействовал с алюминием, образуя газообразный Al_2O, что приводило к росту скорости окисления и тепловыделения. Затем происходило расплавление алюминия внутри наночастиц, что сопровождалось эндоэффектом [15].

В таблице приведены данные DTA по изменению тепловых эффектов образцов нанопорошка алюминия в зависимости от поглощенной дозы. Измерение эндоэффекта плавления алюминия показало (табл.), что с увеличением дозы облучения величина теплового эффекта в целом возрастает, но для образца 8 его величина снижается на ~ 5 Дж/г. Степень окисленности облученного нанопорошка алюминия при нагревании в воздухе в целом возрастает с увеличением дозы облучения (табл.). Учитывая большую степень окисленности образца на 1,9 % и меньший тепловой эффект, увеличение дозы облучения с 45,0 кГр до 54,0 кГр не приводит к повышению запасенной энергии.

В таблице приведены следующие обозначения: экзотермический эффект первой стадии окисления – тепловой эффект 1, экзотермический эффект второй стадии окисления – тепловой эффект 2, эндотермический эффект при плавлении – эндоэффект, прирост массы после двух стадий окисления – степень окисленности, температура начала окисления.

Таблица

Результаты дифференциально-термического анализа облученного нанопорошка алюминия

	Поглощенная доза, кГр	Тепловой эффект 1, Дж/г	Тепловой эффект 2, Дж/г	Эндоэффект, Дж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	3549	3201	60,29	53,7	445
2	1,8	3791	3874	83,48	49,4	415
3	3,6	3968	3991	71,47	56,2	440
4	10,8	4001	4330	95,48	51,4	425
5	18,0	4138	4334	85,00	53,8	420
6	27,0	4231	4183	101,10	52,7	410
7	45,0	4608	4718	98,56	57,4	415
8	54,0	4653	4554	105,7	58,3	420

При поглощенной дозе 45,0 кГр тепловой эффект являлся максимальным (9326 Дж/г). Дальнейшее увеличение поглощенной дозы привело к уменьшению теплового эффекта на 119 Дж/г.

IV. Заключение

Установлено, что температура начала окисления находится в интервале от 410 до 460 °С и не зависит от дозы облучения. Степень окисленности изменялась от 44,4 до 58,3 %: ее зависимости от дозы облучения не установлено. Выделение тепловой энергии происходило в 2 стадии: на первой стадии (до ~ 660 °С) наблюдался рост теплового эффекта. На второй стадии окисления нанопорошка алюминия после его облучения также наблюдался рост теплового эффекта. Максимальный тепловой эффект, достигнутый при облучении (поглощенная доза 45,0 кГр), на 2 576 Дж/г превышает тепловой

эффект для необлученного нанопорошка алюминия, что в 6 раз превышает стандартную теплоту плавления алюминия (400 Дж/г) [16]. Таким образом, модифицирование нанопорошка алюминия путем облучения потоком ускоренных электронов можно использовать для увеличения удельного энергосодержания и тепловыделения при окислении нанопорошка алюминия в различных технологических процессах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05385.

Литература

1. Korshunov A.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 85, № 7. – P. 1202–1210.

2. Hauffe K., Reactions in and on solids / U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information, 1962.

3. Hunt W.H. Inter. J. Powd. Metal. – 2000. – V. 36. – P. 50–56.

4. Beaumont F.V. Inter. J. Powd. Metal. – 2000. – V. 36. – P. 41–44.

5. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, вып. 8. – С. 140-142.

6. Gromov A.A., Teipel U. Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications // Wiley-VCH, Weinheim, 2014.

7. Лидоренко Н.С., Сидякин А.В. Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 202, № 3. – С. 566–569.

8. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 72–76.

9. Gromov A. A., Chukhlomina L. N., Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications / Wiley-VCH, Weinheim, 2014.

10. Egorov I., Esipov V., Remnev G. et al. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2013. – V. 20, № 4. – P. 1334–1339.

11. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Lukonin E.I. et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 2013. – V. 56, № 5. P. 568–570.

12. Egorov I.S., Esipov V.S, Lukonin E.I. et al. // Instruments and Experimental Techniques. – 2014. – V. 58, №. 1. – P. 64–66.

13. Степовик А. П., Хмельницкий Д. В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2003. – Т. 44, № 262. – С. 4–11.

14. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Роот Л.О. // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 20 – С. 49–53.

15. Korshunov A. V., Il'in A. P., Radishevskaya N. I, and Morozova T. P. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 84, 9. – P. 576–1584.

16. Cox J.D., Wagman D.D., and Medvedev V.A., CODATA Key Values for Thermodynamics / Hemisphere Publishing Corp. – New York, USA, 1989.

ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДЕТОНАЦИОННЫЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЙ МАТЕРИАЛ

А.Я. Корец[1], И.В. Королькова[2], А.С. Крылов[3], Е.В. Миронов[1], Е.В. Рабчевский [2]*
1 – Сибирский федеральный университет, 2 – ИХХТ КНЦ СО РАН, 3 – Институт физики, КНЦ СО РАН,
*korets1947@rambler.ru

Была проведена термическая обработка образцов детонационного алмазосодержащего материала (ДАМ) в интервале так называемого «кислородного окна», т. е. при температуре 430 °С. Продолжительность термообработки изменялась от 0,5 часа до 48 часов. Были получены и проанализированы результаты ИК-поглощения, комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции и динамического рассеяния света термообработанных образцов.

I. Введение

Большинство авторов признают, что реальный детонационный алмазосодержащий материал (ДАМ) [1–2], формирующийся в экстремальных энергетических условиях взрыва, является неоднородным и состоит из нескольких фазовых компонентов, включая алмазное нанозерно [3; 4]. Структурная неоднородность ДАМ связана с высокотемпературными неравновесными условиями синтеза, а также с процессами выделения и очистки ДАМ [5]. Следовательно, можно ожидать, что исследование структуры этого неоднородного материала может быть информативно с позиции понимания процессов детонационного синтеза.

Альтернативным подходом является рассмотрение свойств этого материала, включая структурную неоднородность, как следствие, только наноразмерности частиц ДАМ, вследствие чего, по мнению некоторых авторов [6; 7], возникает особая система агрегирования и особая поверхностная химия частиц этого материала. В рамках такого подхода предполагается [6; 7], что при определенных искусственных условиях можно устранить структурную неоднородность ДАМ и получить чистое или почти чистое алмазное зерно (или наноалмаз), которое изначально содержалось во взрывной шихте, и которое по каким-то причинам не было выделено в чистом виде. Условия синтеза как фактор, влияющий на формирование этого материала, в этом случае не рассматриваются [6; 7].

Одним из путей получения «чистого наноалмаза» является технически несложная процедура термообработки вблизи температуры окисления, в интервале так называемого «кислородного окна» [6]. В литературе существуют довольно противоречивые публикации [6–8], описывающие преобразование ДАМ при термообработке до температуры окисления.

Таким образом, целью данной работы является выявление структурных изменений этого материала при последовательной температурной обработке аналитическими методами, способными идентифицировать как примесную часть, так и алмазное зерно ДАМ.

II. Приборы и Материалы

Исследуемые образцы ДАМ были синтезированы в атмосфере CO_2 из смеси взрывчатых веществ тринитротолуола и гексогена. Выделение осуществлялось термоокислением в присутствии борного ангидрида.

Инфракрасные спектры поглощения были получены в диапазоне волновых чисел 400–4 000 см$^{-1}$ на Фурье – спектрометре Tensor 27 (Bruker) при «таблетировании» образцов: 2 мг ДАМ смешивались с 1 000 мг KBr и запрессовывались в таблетку. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на спектрометре T64000 Jobin Yvon в области 100–4 000 см$^{-1}$. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером с длиной волны 514,5 нм и мощностью 37 мВт.

Спектры рентгеновской дифракции были записаны на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu.

Распределение частиц по размерам исследовалось с помощью светорассеяния на лазерном анализаторе FRITSCH ANALYSETTE-22 (He-Ne лазер, λ = 655 нм, 7 мВт).

Термообработка осуществлялась в атмосфере воздуха при температуре 430°С, т.е. внутри так называемого температурного «кислородного окна». Время термоэкспозиции ДАМ составляло 0,5 часа (образец ДАМ0.5), 1 час (ДАМ1), 4 часа (ДАМ4), 9 часов (ДАМ9), 12 часов (ДАМ12), 24 часа (ДАМ24) и 48 часов (ДАМ48), соответственно.

III. Экспериментальная часть

Были получены спектры рентгеновской дифракции образцов. Размеры d алмазного зерна, вычисленные на основе формулы Шерера по данным рентгеновской дифракции, дают следующие значения: для исходного образца – 5,3 нм, для ДАМ0.5 – 5,0 нм, для ДАМ9 – 5,0 нм, для ДАМ12 – 4,9 нм, ДАМ24 – 4,7 нм, ДАМ48 – 5,0 нм. Наблюдается нелинейное изменение размера частиц ДАМ в зависимости от времени термообработки. Результаты работы [4], где изучалось разделение ДАМ с помощью центрифугирования, позволяют связать эту особенность с неоднородностью фракционного состава ДАМ. Фракции частиц ДАМ, которые изучались в этой работе, значительно отличались по среднему размеру частиц, по составу фазовых компонентов, следовательно, физико-химическая устойчивость этих фракций имеет отличия.

Были получены и проанализированы инфракрасные спектры термообработанных образцов. ИК-спектры позволяют получить информацию как об интенсивности полос поглощения, которые определяются функциональными примесными груп-

пами, так и об интенсивности полосы поглощения азотного А-дефекта (максимум поглощения в области 1250–1280 см$^{-1}$), который характеризует алмазное зерно частицы ДАМ. Эти данные позволяют сравнить изменения, происходящие при термовоздействии в алмазном зерне и в примесной части ДАМ. Качественно ИК-спектры всех образцов, подвергнутых последовательной термической обработке, значительных отличий не имеют (рис. 1). В спектральной области 1 200–1 300 см$^{-1}$ прослеживается характерная ступенчатая полоса азотного А-дефекта [3–4, 9], который представляет собой включение двух соседних атомов азота в алмазном зерне ДАМ. В ИК-спектрах идентифицируются карбонильные, карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, проявляющиеся на характеристических частотах 1 700–1 800 см$^{-1}$ (С=О колебание), 1 600–1 700 см$^{-1}$ (О-Н колебание) [3; 4–9].

Была проведена сравнительная оценка интенсивности ИК-спектров образцов, подвергнутых термической обработке. Было получено, что оптическая плотность D-полос поглощения, связанных с кислородсодержащими группами (карбонильными, карбоксильными и др.), для образца ДАМ12 несколько больше, чем для ДАМ1, что является следствием окисления при термообработке в условиях кислородсодержащей атмосферы (на воздухе). Поглощение в полосе азотного А-дефекта, которое характеризует алмазное зерно частицы ДАМ, уменьшается с увеличением времени термовыдержки. Это свидетельствует о разрушительных процессах, происходящих в углеродном (алмазном) зерне, что коррелирует с уменьшением размеров зерна до 4,9 нм (ДАМ12) от исходных значений 5,3 нм, оцененных с помощью спектров рентгеновской дифракции. Минимальное значение оптическая плотность А-полосы (азотного А дефекта) достигает в интервале обработки 24–36 часов (рис. 1). При времени термообработки 48 часов оптическая плотность А-полосы возрастает. Эти результаты согласуются с данными, полученными на основе спектров рентгеновской дифракции, где также наблюдалось нелинейное поведение в изменении размера алмазных зерен. Логично предположить, что основная причина связана с неоднородностью фракционного состава ДАМ. Наиболее вероятно, что в этом интервале термической обработки происходило разрушение фракций с минимальными размерами частиц.

Небольшие изменения в ИК-полосах поглощения неалмазных компонентов ДАМ отражает относительную устойчивость функционального покрова в образцах до и после термообработки. Устойчивость функционального покрова ДАМ в условиях термообработки и разрушение алмазного зерна в тех же условиях означает, что основные компоненты ДАМ расположены несимметричным образом в исходной частице. Эта структурная особенность предполагает наличие перепада плотности для частицы ДАМ. Предположение о перепаде плотности для частицы ДАМ основывается на влиянии неравновесных условий синтеза (флуктуаций плотности) на структуру частицы при ее формировании, что уже обсуждалось в работах [4; 9–11].

Было получено распределение частиц ДАМ по размерам, полученное из экспериментов по светорассеянию. Результаты показывают, что размеры рассеивающих центров ДАМ имели максимум на 442 нм, и двойной максимум на 957 и 1 068 нм. Видимо, в этих условиях первичные частиц ДАМ с размерами порядка сотен нанометров формируют агрегаты. Значения и изменения размеров, полученные на основе методики светорассеяния, не согласуются с изменениями размеров алмазного зерна ДАМ. Вероятно, агрегирование в большей степени определяется примесной частью ДАМ, то есть связано с полярными молекулярными фрагментами, которые, как показала ИК-спектроскопия, сохраняются при термообработке.

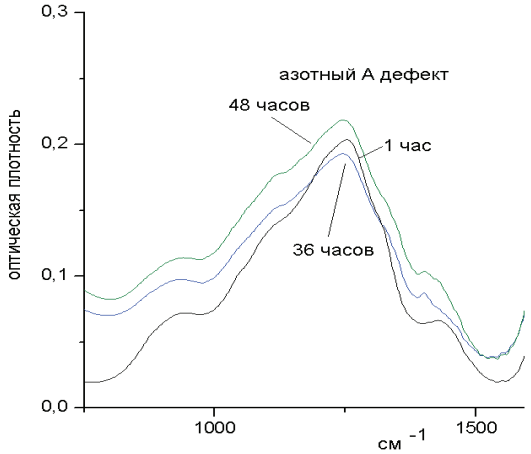


Рис. 1. ИК-спектры поглощения термообработанных образцов: время термообработки 1 час (ДАМ1) и 36 часов и 48 часов

Были получены спектры комбинационного рассеяния света термообработанных образцов ДАМ, которые представлены на рис. 2. Считая контуры полос лоренцевскими, были определены максимумы алмазной полосы для образцов ДАМ. Положение максимума этой полосы меняется с 1 318 см$^{-1}$ (для исходного образца) до 1 322 см$^{-1}$ (ДАМ9), 1 328 см$^{-1}$ для ДАМ12, 1 321 см$^{-1}$ для ДАМ48. Для максимумов обработанных образцов наблюдается, так же как и в ИК-спектрах, особенность при примерно той же продолжительности термообработки. Полученные результаты согласуются с данными, полученными по инфракрасному поглощению и рентгеновской дифракции для образцов ДАМ, где примерно в этом же интервале термообработки наблюдались особенности. Причина смещения, скорее всего, связана с влиянием D-полосы, которая ответственна за включения разупорядоченного углерода, с максимумом в области 1 300–1 500 см$^{-1}$. Так как алмазное зерно постепенно разрушается в процессе термообработки, то можно ожидать возникновения областей разупорядоченного углерода, которые влияют на структуру спектра, формируя D-полосу, которая и сдвигает максимум «алмазной» полосы. Таким образом, полученные экспериментальные результаты и их анализ показывают, что длительная термообработка вызывает измене-

ния во всех составных фазовых компонентах частицы ДАМ.

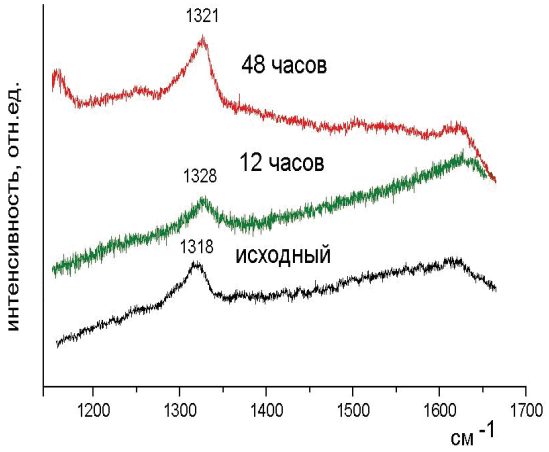


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света термообработанных образцов: исходного образца ДАМ, образца ДАМ12 (время обработки 12 часов), и ДАМ48 (время обработки 48 часов)

Некоторые выводы отличаются от результатов других авторов, например [6]: полученные экспериментальные результаты не подтверждают того факта, что для данного типа образцов возможно получение так называемого чистого наноалмаза, характеристики которого не зависят от условий синтеза и выделения.

IV. Выводы

По сути, данная работа является дополнением к предыдущим работам [3; 4; 9–11]. Необходимость введения модели структурно – неоднородной частицы ДАМ (рис. 3), которая построена на основе химической связи, была связана с экспериментальным материалом работ [3; 4; 9–11].

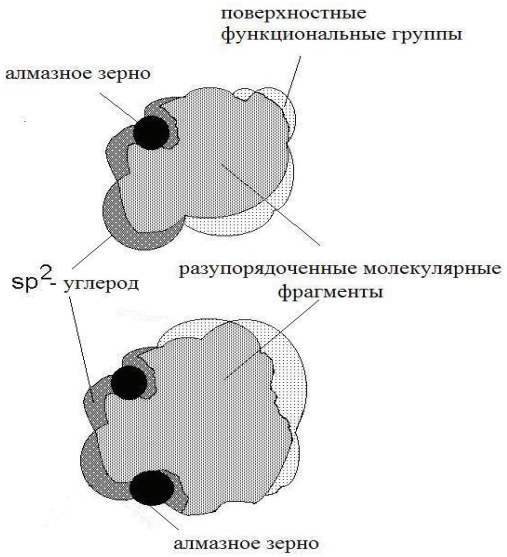


Рис. 3. Предполагаемая схематическая модель частицы с ДАМ размером порядка сотен нанометров, построенная на основе химической связи [9–11]

Эти результаты включают в себя термообработку в различных условиях и устойчивость примесных функциональных групп, корреляцию оптической плотности некоторых функциональных групп с изменением элементного состава исходного взрывчатого вещества, результаты высокоэнергетического облучения образцов ДАМ. Структурная неоднородность частиц ДАМ следует также из экспериментов по светорассеянию образцов ДАМ, из результатов, полученных при центрифугировании образцов ДАМ, когда были получены фракции, не содержащие алмазных зерен. И наконец, структурная неоднородность может быть введена на основе результатов механохимической обработки образцов ДАМ, когда наблюдалось полное разрушение алмазных зерен с размером 4–6 нм при воздействии на вещество 8-мм металлических шаров.

Структурная неоднородность означает неизотропное расположение составных компонентов в частице ДАМ и наличие перепада плотности (рис. 3), что является следствием влияния неравновесных высокоэнергетических условий синтеза, т. е. флуктуаций плотности на формирование этого материала. Полученные эксперименты не подтверждают высказанного суждения [6] о существовании температурного «кислородного окна».

Литература

1. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. // Физика Горения и Взрыва (ФГВ). – 1989. – Т. 25 (3). – С. 117–125.

2. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И. и др. // ФГВ. – 1984. – 20 (5). – С. 100–109.

3. Korets A.Ya., Krylov A.S., Mironov E.V. // Russian J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 1. – P. 485–492.

4. Korets A., Krylov A., Mironov E. // European Physical Journal-Applied Physics (EPJ-AP). – 2010. – V. 52. – P.10901–10906.

5. Губаревич Т.М., Кулагина Л.С., Ларионова И.С. Особенности элементного состава углеродных продуктов детонационного синтеза // 5-е Всесоюзное совещание по детонации. – Красноярск, 1991. – С. 130–134.

6. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. // Chem. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 273–279.

7. Baidakova M., Vul` A. // J. Phys.D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – P. 6300–6311.

8. Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D. // Diamond and Related Materials (DRM). – 2008. – V. 17. – P. 13–22.

9. Mironov E., Koretz A., Petrov E. // DRM. – 2002. – V. 11. – P. 872–876.

10. Korets A., Krylov A., Mironov E., Rabchevskii E. // EPJ-AP. – 2012. – V. 57. – P. 30701.

11. Корец А.Я., Крылов А.С., Королькова И.В., Миронов Е.В., Рабчевский Е.В. – 2014. – № 3. – С. 74–78.

ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ В ВОЗДУХЕ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ОКСИДОМ НЕОДИМА

Д.Р. Соболева, С.В. Корнилов, Л.О. Роот.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: genchem@mail.ru.

В настоящее время интенсивно проводятся работы по синтезу сжиганием для получения новых материалов [1]. Метод синтеза сжиганием являетсяпростым, быстрым и позволяет использовать теплоту реакции. В результате сгорания нанопорошка (НП) алюминия в воздухе получается нитрид алюминия, оксинитрид и оксид алюминия [2]. Нитрид алюминия является уникальным материалом, обладающимнизкой электропроводностью и высокой теплопроводностью [3], из которого изготавливаются керамические материалы, применяемые в электронике. Сжиганием в воздухе простых веществ получены AlN, BN, TiN, Cr_2N, CrN, ZrN, HfN, NbN, Ta_2N, LaN и Si_3N_4[4-6]. Синтез нитридов сжиганием в воздухе протекает в неравновесных условиях – в условиях теплового взрыва, поэтому формирование нитридов связано с не адиабатическими процессами, которые не объясняются с точки зрения термодинамики [7]. В процессе горения достигаются высокие температуры (до 2 500 °С), при которых проявляется специфика химических свойств элементов [8]. В условиях неравновесности формируются различного вида кристаллические структуры [9], например двухуровневые вискеры нитрида алюминия [10].

Цель: получение и изучение характеристик продуктов сгорания смесей НП Al и оксида неодима в воздухе.

В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный в условиях электрического взрыва проводника [11]. НП Al характеризовался среднеповерхностным диаметром частиц 140 нм, содержание металлического алюминия в порошке составляло 90,3 мас. % при насыпной плотности 0,25 г/см^3.

Оксид неодима был получен разложением нитрата неодима (III) в муфельной печи при 800 ^{o}С. Получившийся оксид неодима – высокопористый материал серого цвета с зелёным оттенком. Из 20 граммов нитрата неодима получили 6,7 граммов оксида. Затем оксид измельчили в ступе до порошкообразного состояния. Было приготовлено 3 смеси с различными мольными соотношениями Al/Nd_2O_3: в первом образце 3,2:1, во втором – 8:1, в третьем – 11,2:1. НП Al и полученный порошок перемешивали с использованием пиротехнической методики смешения сухих веществ [12]. Для равномерного смешения образцы многократно просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм. Каждый образец высыпали в виде конуса на металлическую плиту. После инициирования горения образцов источником локального нагрева у основания конуса, наблюдали яркое свечение. Наибольшее (аномальное) свечение наблюдалось при горении второго образца (НП Al/Nd_2O_3=8:1). Получившиеся продукты были измельчены и просеяны через латунное сито с размером ячеек 63 мкм, и их фазовый состав был исследован с помощью рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Дифрей 401, Научно-аналитический центр ТПУ).Для идентификации фазового состава продукта использовали программу Crystallographica Search-Match.

После инициирования горения при достижении максимальной яркости горение останавливали путем раздавливания образца между двумя стальными плитами.

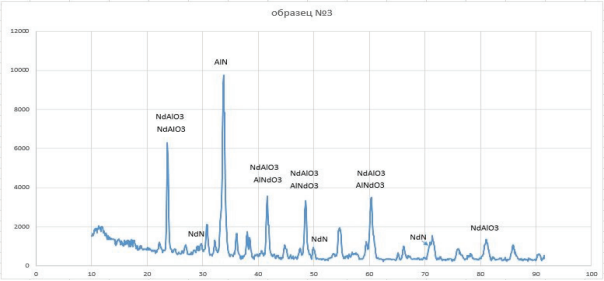


Рис. Рентгенограмма продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия и оксида неодима= 11,2:1 (мольн)

Результаты РФА показали, что в промежуточных продуктах реакции содержатся AlN, NdN, Al_2O_3, AlNd, $AlNd_3$, Al_3Nd, $NdAlO_3$, $NdAl_{11}O_8$, а также непрореагировавшие Al и Nd_2O_3. Согласно полученным данным выход нитрида неодима во втором образце превысил выход нитрида алюминия по мас. %: NdN = 7,5%, AlN = 2,2 %. В третьем образце содержание нитрида неодима равно 4,4 мас. %, а нитрида алюминия 5,4 мас. %.

РФА конечных продуктов сгорания тех же самых смесей НП Al и Nd_2O_3 показал, что их фазовый состав идентичен, но максимальное содержание нитрида неодима выявлено в третьем образце, которое составило 3,8 мас. %.

Таким образом, в ходе работы было проведено исследование фазового состава продуктов сгорания смеси нанопорошка алюминия с оксидом неодима в воздухе, которое показало, что при сгорании этих смесей в воздухе образуются нитриды алюминия и неодима. Нитрид неодима был получен синтезом сжигания впервые.

Литература

1. Химия синтеза сжиганием / под ред. М. Коидзуми: пер. с японск. – М.: Мир, 1998. – 247 с.

2. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. – 154 с.

3. Иванов С.Н., Попов П.А., Егоров Г.В. и др. Теплофизические свойства керамического нитрида алюминия // Физика твердого тела. – 1997. Т. 39, № 1. – С. 93–96.

4. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия в воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 71–74.

5. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Лукин И.В. и др. Влияние условий нагрева порошкообразного лантана на его взаимодействие с воздухом // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 85–88.

6. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306, № 1. – С. 133–139.

7. Ильин А.П., Роот Л.О. Реакционная способность системы «кислород-азот» при высоких температурах // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. VI Ставеровские чтения: труды научно-технической конференции с международным участием. 9–12 сентября 2012 года. – Бийск, 2012. – С. 34–37.

8. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов / под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.

9. Ильин А.П., Мостовщиков А.В. Микроструктура кристаллических продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе// Известия вузов, Физика. – 2003. – Т. 56, № 7/2. – С. 247–251.

10. Роот Л.О. Особенности получения вискеров AlN при горении в воздухе смесей нанопорошков Al, Mo и W // Полифункциональные химические материалы и технологии: сб. статей. Т. 2 / под ред. Ю. Г. Слижова. – Томск, 2007. – С. 39–42.

11. Ильин А.П., О.Б. Назаренко О.Б., Тихонов Д.В. Особенности получения нанопорошков в условиях электрического взрыва проводников. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 223 с.

12. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972.

Раздел 3
НАНОСТРУКТУРЫ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ В МАТЕРИАЛАХ И МИКРОТЕХНИКЕ

STRUCTURE SELF-ORGANIZATION IN MANGANESE STEELS DURING PLASTIC DEFORMATION

L.I. Kveglis[1], A.V. Pavlov[1] , F.M. Noskov[2], M.N. Volochaev[3], G.S. Bectasova[1], A. Sadibekov[4]

[1]East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk , Kazakhstan
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation
[3]Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk, Russian Federation
[4]Serikbayev State Technological University, Laboratory "IRGETAS" Ust-Kamenogorsk , Kazakhstan
e-mail: kveglis@list.ru

I. Introduction

Manganese steels used for the manufacture of members for which high requirements for strength and toughness at work under the influence of static and dynamic loads are made. The structure and the formation of mechanical and performance properties of manganese steels are affected by many factors, parameters and both of external and internal processes occurring at the macro and micro scales. Among the wear-resistant steels A128 (Fe~86 %, Mn 11,5–15 %, C 0,9–1,4 %) and A352GrLCC (Fe~98 %, Mn 1,2–1,6 %, C 0,15–0,25 %) take a special place owing to self-strengthening at cold plastic deformation. This feature is caused by the emergence of a special type of structural self-organization [1]. The special magnetic and optical properties of the A128 steel were described in [1; 2]. The mechanism of high wear resistance of A128 and A352GrLCC steels under static and especially dynamic loads are not fully disclosed.

In this article, we report on the structural features study of the self-organization process at the plastic deformation of A128 and A352GrLCC steels using approaches based on the concept of scale invariance arising structures.

II. Experimental details

The A128 and A352GrLCC samples were obtained at "Vostokmashzavod" JSC (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan). The microstructure of bulk samples subjected to plastic deformation studied by optical and scanning electron microscopy with microanalysis system INCA Energy. The fine microstructure by TEM Hitachi 7700. TEM samples were prepared from deformed A128 steel plates with focused ion beam system Hitachi FB-2100. Thin film samples were obtained by thermal vacuum evaporation at 10–5 Torr and subjected to cryomechanical treatment by a cyclic cooling in liquid nitrogen. As a result, cryomechanical processing samples experienced significant microstrain. Magnetic contrast from thin film samples studied by Lorentz TEM.

III. Results and discussion

Fig. 1, *a* shows the surface microstructure of the bulk sample. The striped contrast that has arisen due to the shear deformation can be seen in the lower part of the figure. Such contrast is the characteristic for samples having a toughness of 300 J / cm2 . Shear deformation stripes appear as striped contrast on the images of various scales (fig. 1, *b*). Fig. 1, c shows striped contrast formed due to cryomechanical treatment Fe86Mn13C thin film separated from the substrate and implanted on the supporting TEM grid.

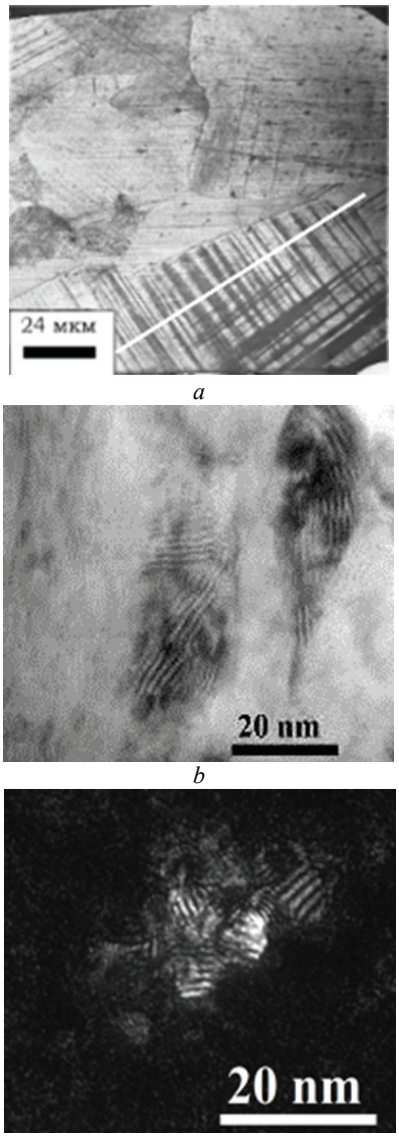
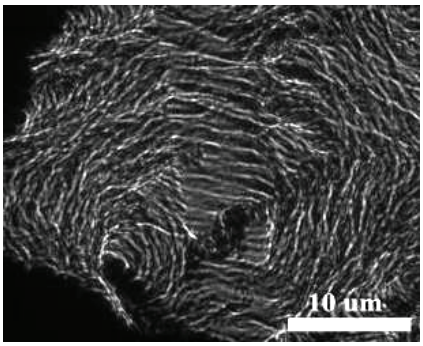


Figure 1. The shear deformation stripes in A128 steel observed at different scales: a - optical microscopy image of the bulk sample surface; b - TEM image of A128 steel (prepared by FIB); c- TEM image of $Fe_{86}Mn_{13}C$ thin film

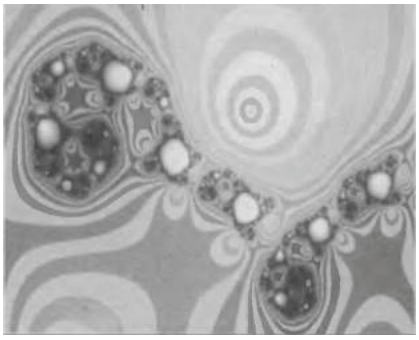
Mandelbrot set can approximately describe the real dissipative structures and it seems an iterative sequence $x_{n+1} = x_n^2 + c$ [3]. The most important feature of the Mandelbrot set is its scale invariance. We have discovered structure scale invariance in the deformed A128 steel (see Fig. 1).

Shear deformation stripes appear in Hadfield steel almost from zero values of the applied load (the Portevin-Le-Chatelier effect), which indicated of the structural instability at the plastic shears. According to Prigogine [4] structural instability may mean that the structure or chemical composition fluctuations may cease to be just to "noise" and become a factor which directs the structural self-organization of system. A similar situation considering in article [5].

Hadfield steel is well-known as antiferromagnetic invar. The ferromagnetic ordered stripes appear in Hadfield steel during plastic deformation [1]. These stripes have scale-invariant character. Fig. 2, *a* shows the non-uniform vortex magnetic (Lorentz) contrast obtained from the $Fe_{86}Mn_{13}C$ thin film subjected cryomechanical treatment. Fig. 2, *b* shows an enlarged detail of a complex phase diagram, which shows the coexistence of ferromagnetic, antiferromagnetic and paramagnetic phases based on Yang-Lee Theorem [6] and simulated by the authors [3].



a



b

Figure 2. The magnetic contrast image of $Fe_{86}Mn_{13}C$ thin film using Lorentz TEM (a); The complex phase diagram fragment represented the coexistence of ferromagnetic, antiferromagnetic and paramagnetic phases [3] (b)

The diagram shows how an infinite number of isolated islands of one magnetic phase can be fractal scattered over an area occupied by another magnetic phase [3]. According to [3] the coexistence of the three magnetic phases is controlled by the Mandelbrot set.

Thus, we can conclude that the magnetic structure self-organization at the coexistence of magnetic phases with different types of magnetic ordering can be described by a fractal of the Mandelbrot set.

Figure 3 shows SEM image of A352GrLCC steel fracture. The inset in Figure 3 shows the probability distribution well of destruction process in the coordinates x_1 and x_2; p^0 – the probability of structurally unstable process which controlled by the applied load. The probability distribution maxima of ridges are on a circle corresponding to the limit cycle. Structural instability of gradient system correspond extreme values p^0 [4]. The probability distribution deformation which occur at the critical values excess of the control parameter are topologically equivalent to the structure generated by the universal development [7].

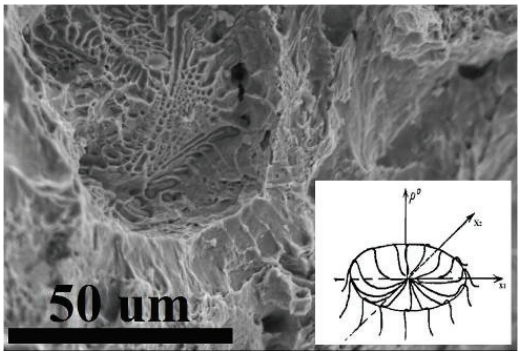


Figure 3. SEM image of A352GrLCC steel fracture. The inset shows a picture of the fluctuation local behavior in the disaster vicinity [7]

IV. Conclusions

1. The scale-invariant structures formation arises in A128 and A352GrLCC steels during plastic deformation.

2. The $Fe_{86}Mn_{13}C$ thin films have inhomogeneous vortex magnetic structure similar to the magnetic structure which described with the sequence of the Mandelbrot set.

3. The structure formation during plastic deformation of A128 and A352GrLCC steels can be described by the Mandelbrot fractal structures.

Acknowledgment

The authors thank the staff of the Center for collective use of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Russian Academy of Sciences for help in experimental work.

This work was supported by grant 118/2015 of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

References

1. L. I. Kveglis, R. B. Abylkalykova, F. M. Noskov et al. Local electron structure and magnetization in b-Fe86Mn13C // Superlattices and Microstructures. 46 (2009) 114–120.

2. L.I. Kveglis, A.V. Dzhes, M.N. Volochaev, A.G. Cherkov, F.M. Noskov. The Clusters self-assembled crystal and magnetic structure during the martensite transition in Fe86Mn13C alloy, Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 1 (2015) 48–56.

3. H.O. Paytgen, P.H. Richter, The beauty of fractals, Mir. – Moscow, 1993.

4. I. Prigogine, I. Stengers Time, chaos, quantum. On the solution of the paradox of time, Mir, Editorial URSS, 2000.

5. V.E. Panin, V.E. Egorushkin. Solitons of curvature as generalized wave structure supports plastic deformation and fracture , Physical Mesomechanics. 3 (2013) 7–26.

6. T.D. Lee, C.N. Yang, Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions. II. Lattice Gas and Ising Model. Phys. Review. 87 (1952) 410–418.

7. V. Ebeling, Structures formation in irreversible processes. VSB BGTeubner, Veriagsgesellschaft, 1976. – P. 248–259.

ROOM TEMPERATURE MAGNETO-TRANSPORT PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITE Fe – In_2O_3 THIN FILMS

Igor A. Tambasov[1], Kirill O. Gornakov[2], Victor G. Myagkov[1], Liudmila E. Bykova[1], Victor S. Zhigalov[1,2], Alexey A. Matsynin[1,3], Ekaterina V Yozhikova[2]*

[1] Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademgorodok 50, 660036 Krasnoyarsk, Russia, *tambasov_igor@mail.ru*

[2] Reshetnev Siberian State Aerospace University, Krasnoyarsk Worker 31, 660014 Krasnoyarsk, Russia

[3] Siberian Federal University, Svobodny prospect 79, 660041 Krasnoyarsk, Russia

Introduction

The thin film materials, which have a combination of different physical properties such as optical transparency, electrical conductivity and magnetism at room temperature, are highly promising from the standpoint of scientific research and into practical application [1-3].

These materials can be obtained by two different concepts. The first concept is doping of transparent conductive oxides (TCO) by 3d transition metal (TM) ions [4, 5]. The second concept is to obtain of composites or hybrid structure, which contains multiple solid phases. For example, bilayer films such as ferrimagnetic layer/ TCO layer [6, 7] or two-phase (ferrimagnetic - TCO) thin films [8, 9] are known. At present, a large number of research efforts are directed to first concept. On the other hand, a lot of these studies are controversial. However, it begins to appear interest to second concept [8, 10].

Two important widely used TCO materials are In_2O_3, and Sn doped In_2O_3 (commonly referred to as ITO). In_2O_3 thin films have been used in gas sensors, transparent thin-film transistors, flat panel displays, electrochromic devices and solar cells. This is because In_2O_3 exhibit high visible wavelength transparency and electrical conductivity, simultaneously. To add In_2O_3 a magnetic property, doping of Fe is very often used because of Fe has a high solubility in indium oxide up to 20%. Moreover, Fe and Fe_3O_4 are well used for creating composite films based on TCO.

For a sufficiently large doping, as well as creating a composite film there is the probability of obtaining disordered material. Furthermore, an ultraviolet irradiation can induce disorder in TCO [11]. In these materials begin to show quantum phenomena such as weak localization. Weak localization can significantly affect the transport properties.

Recently, we have successfully synthesized ferromagnetic Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films that have magnetic properties at room temperature [12]. Since ferromagnetic Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films were first synthesized, it is important to know the physical properties of these films. For this reason, we have investigated the magneto-transport properties of Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films at room temperature.

Material and methods

The nanocomposite Fe – In_2O_3 thin films were obtained by the exothermic reaction in the In/Fe_2O_3 bilayer. This synthesis method is described in detail in our previous work [12]. The film thickness of the nanocomposite Fe – In_2O_3 thin film was determined by AFM DNP 5000 (Nanoink) and was ~ 100 nm. A chemically pure glass substrate with a thickness of 0.18 mm has been used. The magneto-transport measurements were carried out using a standard four-probe method. Ag contacts on top of Fe – In_2O_3 thin film were used and sputtered using an Emitech k575x sputter coater. The thickness of the Ag contacts was approximately 50 nm. The measurements of magnetoresistance, Hall carrier concentration and Hall mobility were performed using an original facility based on an electromagnet, a precise Aktakom APS – 7151 current/voltage source and analog-digital converter E14-440 L-CARD. These measurements were measured in a DC mode at a fixed value of the current.

Results and discussion

Figure 1 shows the dependence of the Hall voltage versus the external magnetic field. It can be seen that Hall voltage is nearly linear to the external magnetic field. This linear dependence is normal for semiconductors. It is possible we had not quite ideal geometry of Ag top contacts and thus it could influence on Hall voltage.

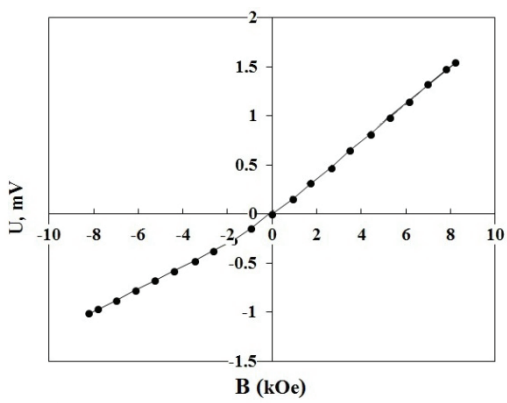


Figure 1. The Hall voltage versus external magnetic field measured at room temperature

From Hall voltage, we have calculated Hall carrier concentration (n) and Hall mobility (μ). The nanocomposite Fe – In_2O_3 thin film had $n = 1{,}94 \cdot 10^{20} \cdot cm^{-3}$ and $\mu = 6{,}45\ cm^2/Vs$ at room temperature.

The resistance of nanocomposite Fe – In_2O_3 thin film as a function on the magnetic field (B) is shown in Figure 2.

From Figure 2 it is clear that magnetoresistance (MR) is a negative. The MR for 8,8 kOe was ~ –0,22 %.

Negative MR is often observed in TCO and TM – doped TCO in the weak localization (WL) regime. However, such cases are usually observed at low temperatures. On the other hand, our composite film seems

to have a high degree of disorder in the context of single phase. Thus, it is possible that the weak localization can be observed at room temperature. For weak localization, condition $k_F l = \hbar\left(3\pi^2\right)^{2/3} / \left(e^2 \rho n^{1/3}\right) > 1$ must be satisfied. Where k_F is the Fermi wave vector, l is the mean free path, $\hbar$ is the Planck constant, e is the electron charge, ρ is the resistivity. For our case, the calculated value of $k_F l$ at room temperature is 1.351. As a result, the studied film is in the weak localization regime. In addition, the phase-coherence length has been defined and was 7.425 nm.

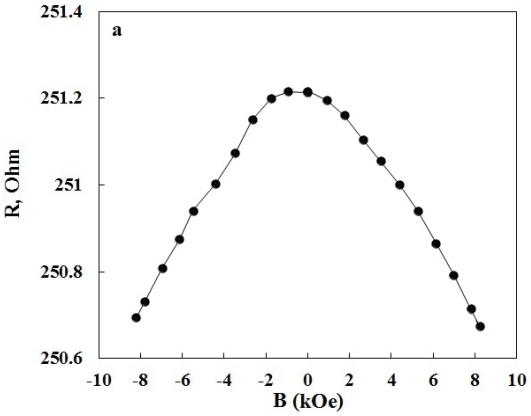


Figure 2. The resistance versus external magnetic field measured at room temperature

Conclusions

In conclusion, we have synthesized ferromagnetic Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films and conducted measurements of Hall carrier concentration, Hall mobility and magnetoresistance up to 8,8 kOe, The nanocomposite Fe – In_2O_3 thin film had $n = 1{,}94 \cdot 10^{20} \cdot cm^{-3}$ and $\mu = 6{,}45$ cm^2/Vs at room temperature. It has been shown that the magnetoresistance of ferromagnetic Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films was a negative. The MR for 8,8 kOe was ~ –0,22 %. The magnetoresistance of ferromagnetic Fe-In_2O_3 nanocomposite thin films is well described by the weak localization and model proposed by Khosla and Fischer.

Acknowledgments

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants # 15-02-00948-A,), by the Council for Grants of the President of the Russian Federation (SP-317.2015.1), and by the program of Foundation for Promotion of Small Enterprises in Science and Technology (“UMNIK” program).

References

1. Chikoidze E., Boshta M., Sayed M. H., Dumont Y. // Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 113, № 4.

2. Song H. Q., Mei L. M., Yan S. S., Ma X. L., Liu J. P., Wang Y., Zhang Z. // Journal of Applied Physics. – 2006. – T. 99, № 12.

3. An Y. K., Ren Y., Yang D. Y., Wu Z. H., Liu J. W. // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – T. 119, № 8. – C. 4414–4421.

4. Tian Y. F., Li Y. F., Wu T. // Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99, № 22.

5. An Y., Wang S., Feng D., Wu Z., Liu J. // Applied Surface Science. – 2013. – T. 276. – C. 535–538.

6. Li P., Sun M. Y., Bai H. L. // Thin Solid Films. – 2012. – T. 520, № 18. – C. 5971–5976.

7. Gupta R. K., Ghosh K., Kahol P. K. // Materials Letters. – 2010. – T. 64, № 18. – C. 2022–2024.

8. Li Q., Wei L., Xie Y., Zhou T., Hu G., Yan S., Jiao J., Chen Y., Liu G., Mei L. // Nanoscale. – 2013. – T. 5, № 7. – C. 2713–2717.

9. Yu T., Chen P. // Ieee Transactions on Magnetics. – 2011. – T. 47, № 10. – C. 3467–3469.

10. Alshammari M.S., Alqahtani M. S., Albargi H.B., Alfihed S.A., Alshetwi Y.A., Alghihab A.A., Alsamrah A.M., Alshammari N.M., Aldosari M.A., Alyamani A., Hakimi A.M. H.R., Heald S.M., Blythe H.J., Blamire M.G., Fox A.M., Gehring G.A. // Physical Review B. – 2014. – T. 90. – C. 144433.

11. Tambasov I.A., Maygkov V.G., Tarasov A.S., Ivanenko A.A., Bykova L.E., Nemtsev I.V., Eremin E.V., Yozhikova E.V. // Semiconductor Science and Technology. – 2014. – T. 29, № 8.

12. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Bayukov O.A., Zhigalov V.S., Bykova L.E., Mikhlin Y.L., Volochaev M.N., Bondarenko G.N. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – T. 612. – C. 189–194.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОНТАКТА СТАЛЬ – МЕДЬ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

Л.И. Квеглис, Ф.М. Носков*, А.А. Калитова**, А.К. Абкарян*, А.А. Черкашин*, Я.В. Отнюков**
* Сибирский федеральный университет, РФ г. Красноярск
** Восточно-Казахстанский государственный университет, РК г. Усть-Каменогорск

В работе рассматриваются процессы структурообразования, протекающих в условиях интенсивной пластической деформации, инициируемой различными видами динамического нагружения в зоне контакта разнородных металлов на примере стали и меди. Показано, что интенсивная пластическая деформация может приводить к повышению взаимной растворимости металлов друг в друге и образованию атомно-упорядоченных фаз. В случае сверхвысоких давлений образование атомно-упорядоченных фаз не зафиксировано. Это объясняется тем фактом, что свободный атомный объем в жидкой фазе, образующийся в кумулятивной струе, превышает свободный объем при твердофазном взаимодействии. Множество моделей структурообразования в градиентных условиях могут быть объединены в рамках схемы «сдвиг-поворот».

Ключевые слова: пластическая деформация, разнородные металлы, неравновесные твердые растворы, атомно-упорядоченные фазы, волны пластической деформации.

Актуальность исследования процессов структурообразования при совместной пластической деформации образцов стали и меди обусловлено широким применением такой комбинации металлов в различных областях промышленности. Это связано, например, с производством биметаллической сталемедной проволоки, которое ведется по технологии, основанной либо на твердофазном соединении стального сердечника с медной оболочкой [1], либо на протягивании стального сердечника через медный расплав [2].

Закономерности совместного пластического деформирования металлов во взаимосвязи со свойствами получаемых соединений разнородных металлов еще изучены недостаточно. Поэтому проблемы образования соединения при совместной пластической деформации разнородных металлов необходимо решать для совершенствования технологических процессов получения биметаллических материалов.

Структурообразование при совместной пластической деформации двух разнородных металлов может быть связано с аномально быстрыми диффузионными процессами. Такие процессы могут быть обусловлены движением волн пластической деформации [3; 4]. В волнах пластической деформации происходит изменение молярного объема в зонах высокой концентрации напряжений [4]. В случае изменения молярного объема могут создаваться условия для переключения химических связей между атомами. В работе [5] развита модель возбужденных атомов, основанная на доминирующей роли критических смещений возбужденных атомов. С этих позиций проводится анализ процессов твердофазного взаимодействия стали и меди.

Цель работы: исследование структурообразования в зоне контакта сталь – медь в различных условиях динамических нагрузок.

Методика экспериментов

Используя давления различной величины, осуществляли механическое взаимодействие стальных и медных образцов. Рабочей гипотезой служила возможность выявления условий для получения продукта механохимических реакций.

1. Диск из низкоуглеродистой стали диаметром 60 мм и толщиной 10 мм, был соединен с аналогичным медным диском и подвергнут совместному ударному нагружению в паровоздушном молоте. Деформация осадки составила 73 %. Стальной и медный диски отделяли друг от друга для исследования поверхностей контакта.

2. Сваривали взрывом плоские заготовки из меди М1 и низкоуглеродистой стали толщиной 5 мм. Подвергали исследованию переходную зону железо-медь сварного соединения.

3. Стержень из низкоуглеродистой стали был подвергнут воздействию кумулятивной струи, полученной при взрыве медного кумулятивного снаряда по методике, описанной в [5]. В результате кумулятивная струя прошла через стальной стержень вдоль его продольной оси, образовав внутри него полость конической формы. Затвердевшие капли этой струи были извлечены из полости стержня. Из стенки полости были вырезаны темплеты.

Поверхности и состав разделенных стального и медного дисков в первом эксперименте и микроструктуру сварного соединения во втором исследовали в оптическом и сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F с микроанализатором. Структуру и состав застывших капель кумулятивной струи, край темплета, вырезанного из стенки со стороны полости, исследовали в сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с микроанализатором.

Фазовый состав всех перечисленных образцов определяли методом дифракции рентгеновских лучей в дифрактометре «Bruker».

Экспериментальные результаты

Эксперимент с совместной пластической деформацией стали и меди

При совместной пластической деформации медного и стального дисков возникли зоны точечного контакта со значительным изменением удельного объема. Зоны точечного контакта сформировались за счет микрошероховатости образцов.

На рис. 1 приведены изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе от поверхности медного диска после твердофазного взаимодействия со стальным диском. Перед началом осадки диски были отполированы. После отделении деформированных стального и медного диска друг от дуга исследовали структуру поверхности. Видно (рис. 1), что произошла самоорганизация структуры на мезоуровне вдоль выделенных направлений в зоне контакта дисков.

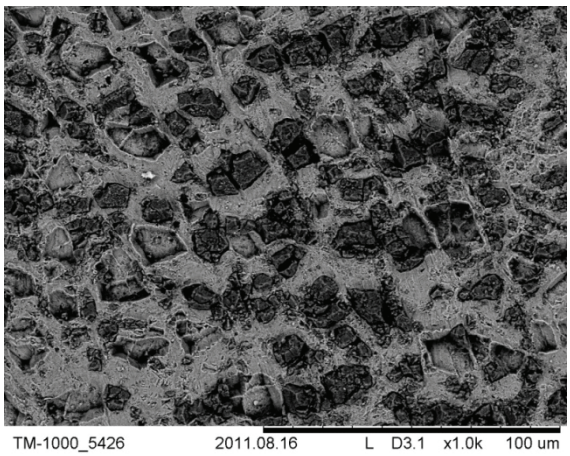


Рис.1.Изображение в сканирующем электронном микроскопе поверхности медного диска после отделения его от стального диска

Неоднородности были проанализированы с помощью энергодисперсионного метода. Результаты исследований химического состава поверхности медного диска показали, что неоднородности на его поверхности значительно обогащены железом и другими компонентами из стального образца [6].

С целью выяснения возможности прохождения твердофазной реакции между медным и стальным образцами обе поверхности подверглись рентгеновскому фазовому анализу.

Рентгенограмма, полученная с поверхности медного образца, приведена на рис. 2. Здесь же красными квадратами показаны табличные рефлексы чистой меди, которую выбрали в качестве эталона. Анализ интенсивностей рефлексов дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют о возникновении текстуры с осью зоны [200]. Рефлекс от плоскостей (111), который должен быть самым интенсивным (см. эталонные красные квадраты), в нашем случае на рис. 2 имеет интенсивность меньшую, чем рефлекс от плоскостей (200). Такое перераспределение возможно, когда под действием механической нагрузки зерна испытывают деформацию по схеме «сдвиг-поворот» [7], приводящую к возникновению текстуры.

Кроме того, выявлены слабые структурные рефлексы характерные для фаз ОЦК Fe-Cu, существующих наравне с фазами ГЦК Cu-Fe [5].

На рис. 2 хорошо видно, что рефлексы (111) и (200) сместились по оси брэгговских углов навстречу друг другу, в то время как рефлекс (222) смещен относительно рефлекса меди в сторону увеличения параметра решетки.

Структурная самоорганизация на мезомасштабном уровне, как это представлено на рис. 1 равно как и ориентированная перекристаллизация приводящая к текстуре см. рис 2. возможны благодаря аномально быстрому массопереносу в зонах концентрации пластической деформации.

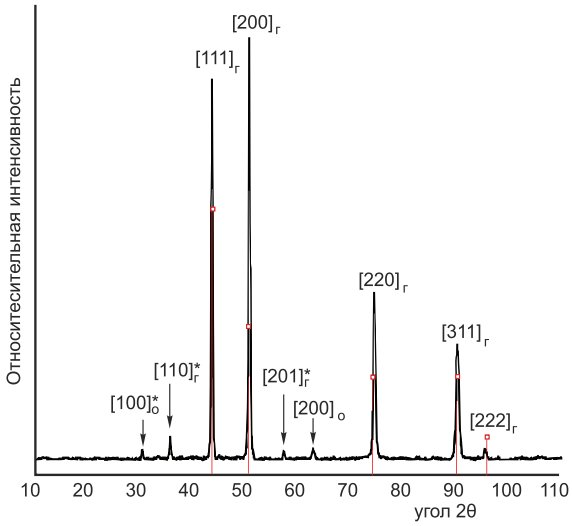


Рис. 2. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная от пластинки меди после твердофазного взаимодействия со стальным образцом и рефлексы Cu (красные квадраты) взятые из таблиц ASTM

Таблица 1

Результаты расшифровки картины рентгеновской дифракции приведенной на рис. 2

Угол, 2θ	Индексы HKL, ОЦК	Индексы HKL, ГЦК	d ОЦК, Å	d ГЦК, Å
31° 48′	100*	–	2,86	–
37° 18′	–	110*	–	2,542
43° 20′	–	111	–	2,08
50° 48′	–	200	–	1,798
58° 12′	–	201*	1,59	–
63° 36′	200	–	1,46	–
74° 36′	–	220	–	1,271
90° 48′	–	311	–	1,083
96° 36′	–	222	–	1,032

Наряду со структурными рефлексами в обоих фазах появились сверхструктурные рефлексы (см. табл. 1, обозначены *). Для фазы ГЦК Cu-Fe рефлексы [110] и [201]. Для фазы ОЦК Fe-Cu рефлекс [100]. Появление таких рефлексов соответствует возникновению атомно-упорядоченных структур меди с железом как на основе ГЦК решетки меди, так и на основе ОЦК решетки железа.

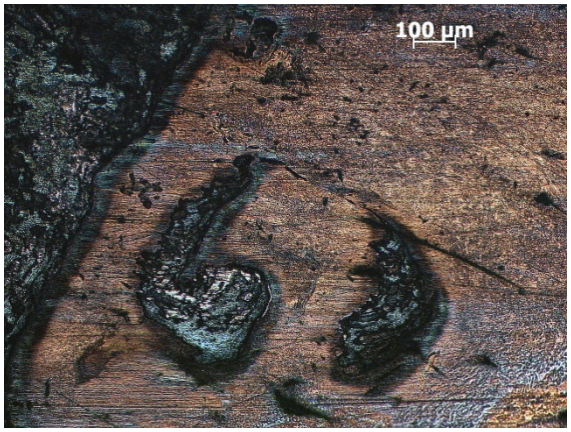
Таким образом, пластическая деформация инициирует самоорганизацию на микроуровне в виде атомного упорядочения, и самоорганизацию микроструктуры на мезоуровне в виде формирования текстуры.

Эксперимент со сваркой взрывом железа и меди

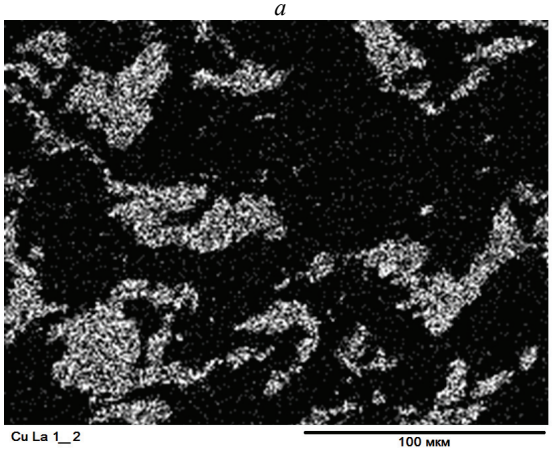
Давление при формировании сварного соединения сталь-медь сваркой взрывом достигало 6–8 ГПа,

что в несколько раз превышает давление, возникающее при совместной пластической деформации стального и медного дисков в паровоздушном молоте.

При проведении исследований в оптическом микроскопе было выявлено активное механическое перемешивание меди и стали (рис. 3). В меди наблюдались крупные включения стали, размерами до 300 мкм. Исследования на растровом электронном микроскопе подтвердили данные оптической микроскопии. На отдельных стальных участках обнаруживались многочисленные включения меди размерами до 200 мкм рис. 3.



а



б

Рис. 3. Изображение полученное в оптическом микроскопе с медного участка в переходной зоне медь – сталь (а); изображение в сканирующем электронном микроскопе со стального участка вблизи переходной зоны медь-сталь, снятый в режими картирования в лучах меди (б)

Исследование энергодисперсионных спектров с однородных участков железной и медной части сварного соединения показало, что растворимость меди в железе достигла величины 5,5 %, а железа в меди около 7 %.

Согласно современным представлениям поверхностный слой твердого тела принято классифицировать как особое состояние вещества [8]. Характерными особенностями кристаллической структуры поверхностного слоя являются наличие многочисленных нарушений кристаллического строения. Как следствие, сдвиговая устойчивость поверхностного слоя оказывается более низкой по сравнению с объемом кристалла, и пластическое течение в деформируемом твердом теле с самого начала нагружения развивается более интенсивно в его поверхностных слоях. Избыточная (в сравнении с объемом кристалла) деформация поверхностного слоя при сварке взрывом обусловливает его гофрирование и появление на поверхности деформируемого образца складчатой структуры. Сильно выраженная кривизна в складках является источником возникновения концентраторов напряжений, которые генерируют в поверхностном слое деформационные дефекты, уходящие в объем материала [8]. Это проиллюстрировано на рис. 3.

С целью выяснения возможности прохождения твердофазной реакции между медным и стальным образцами при сварке взрывом сварное соединение подверглись рентгеновскому фазовому анализу. Луч фокусировалс на медной части в зоне сварного соединения, и после снятия спектра смещался на стальной участок

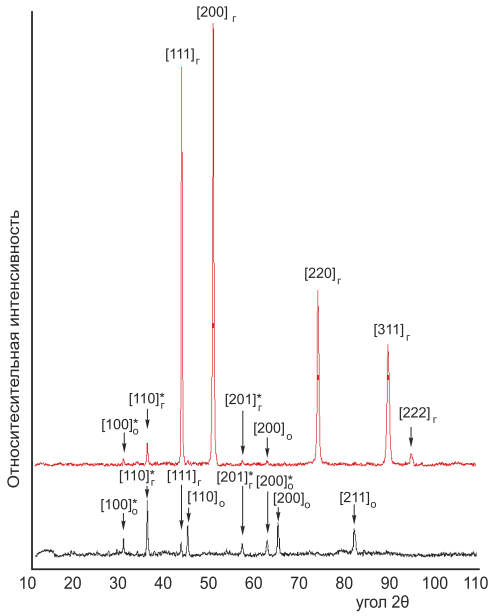


Рис. 4. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная: 1 – с медной части сварного соединени (красная линия), 2 – со стальной части сварного соединения (черная линия)

Таблица 2

Результаты расшифровки картины рентгеновской дифракции, полученной от железной части сварного соединения, приведенной на рис. 4 (черная линия)

Угол, 2θ	Индексы HKL, ОЦК	Индексы HKL, ГЦК	d ОЦК, Å	d ГЦК, Å
30°46′	100*	–	2,899	–
35°31′	–	110*	–	2,542
43°00′		111*	–	2,103
44°42′	110		2,031	
53°26′		200*		1,733
57°06′		201*		1,669
62°28′	200*		1,492	
65°02′	200		1,434	–
82°16′	211		1,172	–

Рентгенограмма, полученная с медного и стального участков, приведена на рис. 4. Сравнивая

спектры рентгеновской дифракции, полученные с образцов после сварки давлением и сварки взрывом (рис. 2 и рис. 4), можно видеть, что количество атомноупорядоченных фаз со структурой ГЦК Cu-Fe и со структурой ОЦК Fe-Cu значительно увеличилось. Взаимная растворимость обоих металлов увеличилась, о чем свидетельствуют смещенные дифракционные рефлексы на рентгенограммах. Например, рефлекс [100] для ОЦК-железа смещен в сторону увеличения параметра решетки, что подтверждает рост количества растворенной меди в ОЦК-железе (табл. 2, 3).

Расшифровка дифракционных спектров полученных от участка, смещенного в сторону меди приведена в табл. 3, а от участка смещенного в сторону железа приведена в табл. 2

Таблица 3

Результаты расшифровки картины рентгеновской дифракции, полученной от медной части сварного соединения, приведенной на рис. 4 (красная линия)

Угол, 2θ	Индексы HKL, ОЦК	Индексы HKL, ГЦК	d ОЦК, Å	d ГЦК, Å
30°28′	100*	–	2,940	–
35°42′	–	110*		2,535
43°30′		111		2,103
50°24′		200		1,810
57°12′		201*		1,615
62°31′	200		1,488	
74°29′		220		1,272
89°54′		311		1,095
95°25′		222		1,042

Если сравнить табл. 2, 3 с табл. 1, то можно заключить, что с увеличением давления увеличивается количество атомноупорядоченных фаз, а так же повышается взаимная растворимость меди и железа.

Обнаружено, что при сварке взрывом эффекты взаимной растворимости меди в железе и железа в меди, а так же образования атомно-упорядоченных фаз усиливаются по сравнению с экспериментом в паровоздушном молоте.

Эксперимент с кумулятивной струей

По энергетическим условиям образования продукта реакции сварка взрывом находится между чисто твердофазным взаимодействием и кумулятивной струей. Рабочей гипотезой было получить большую взаимную растворимость и атомное упорядочение при еще большем увеличении давления, т. е. рассмотреть поведение меди и железа при воздействии медной кумулятивной струи на стальной стержень.

Согласно [9] в экспериментах с кумулятивными струями температура струи обычно не превышает 600 °С, в то время как давление составляет порядка 30 ГПа.

С помощью анализа энергодисперсионных спектров обнаружено присутствие меди до 5 % на внутренней поверхности полости в стальном стержне образованной медной кумулятивной струей.

Исследование рентгеновских спектров свидетельствует о том, что рентгенограмма и от стенки полости и от застывшей капли кумулятивной струи соответствует гранецентрированной кубической решетке. Параметры этих решеток незначительно отличаются друг от друга.

В табл. 4 представлены результаты расшифровки дифракционных картин, полученных от стенки полости и капли. Здесь же приведены для сравнения данные таблиц ASTM для чистой меди и γ-железа при комнатной температуре по данным [10]. Очевидно, что на стенке полости происходило образование твердого раствора замещения меди в железе, а в капле – железа в меди.

Таблица 4

Параметры ГЦК решеток меди и железа, полученные при расшифровки дифракционных картин в эксперименте с кумулятивной струей

Материал	Параметр решетки *a*, Å
Стенка полости стержня, эксперимент	3,589
γ-Fe, по данным [10].	3,581
Застывшая капля, эксперимент	3,627
Cu, таблица ASTM	3,615

Таким образом, взаимодействие кумулятивной струи меди с твердой сталью в условиях высокого давления привело к существенному повышению растворимости железа в меди и меди в железе. Показатели растворимости многократно превысили возможные величины, соответствующие фазовой диаграмме.

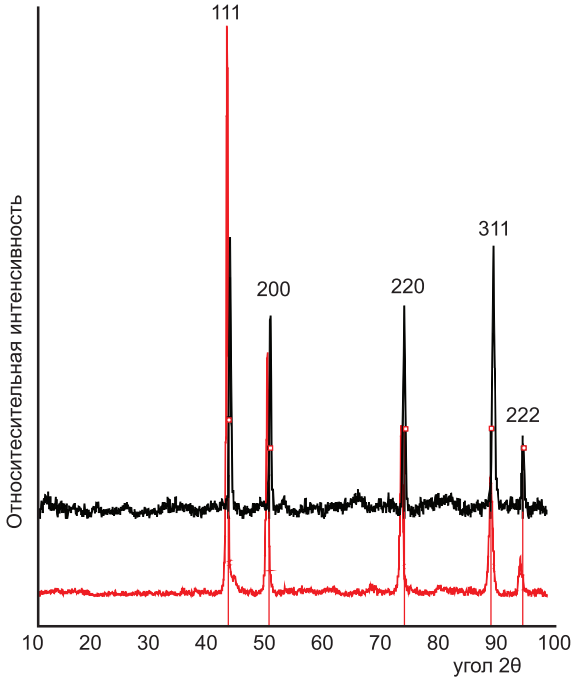


Рис. 5. Совмещенная картина рентгеновской дифракции, полученная: 1 – со стенок полости стержня (черные линии); 2 – от затвердевшей капли из кумулятивной струи (красные линии); 3 – рефлексы Cu (красные квадраты) взятые из таблиц ASTM

Представляет интерес тот факт, что зафиксированные новые твердые растворы сохранили тип

кристаллической решетки ГЦК, присущей как меди, так и аустенитной фазе железа. Очевидно, присутствие высокого давления стабилизировало высокотемпературную фазу железа [11]. Кроме того, присутствие повышенных количеств растворенной в аустените меди, вероятно не позволило фазе с кристаллической решеткой ГЦК (неравновесной при комнатной температуре в углеродистой стали) превратиться в равновесную фазу с решеткой ОЦК железа. Такая структура при комнатной температуре не соответствует равновесной фазовой диаграмме.

Таким образом, формирование химических соединений железа с медью в кумулятивной струе несмотря на большие давления не произошло. В эксперименте с дисками и сварки взрывом, не смотря на значительно меньшие давления (как минимум на порядок величины), произошла механохимическая реакция с образованием атомноупорядоченных твердых растворов железа и меди.

Обсуждение результатов

Механохимические процессы с образованием новых фаз реализуются в области активационного объема, ограниченного критическими расстояниями. В модели пластической деформации предложенной в [12] роль элементарного сдвига выполняет критическое смещение возбужденного атома.

Одной из наиболее интересных моделей перемещения атомов под нагрузкой является модель сдвиговой трансформационной зоны (СТЗ), предложенной Лангером [13].

Возникновение и перемещение зоны объясняется возникновением уплотненных и разреженных областей в металле, приводящих к взаимному смещению атомов и их повороту. Авторам удалось показать, что макроскопическая деформация является результатом микроскопических сдвигов за счет кооперативного движения атомов в мезоскопических областях. Кооперативное движение осуществляется путем прохождения волны пластической деформации, сопровождающейся переключением химических связей. Вероятность переключения связей определена формулой

$$R_{\pm} = R_0 e^{\frac{\pm\alpha\sigma}{P}},$$

где $R_{\pm}$ – вероятность переключение химических связей в двух противоположных направлениях; R_0 – коэффициент который характеризует вещество; α – коэффицент внутреннего трения; σ – локальная нагрузка в мезоскопической области; P – внешнее давление [13].

Эта формула согласуется с теми положениями, которые выдвинуты в работах В.Е. Панина и В.В. Болдырева. Панин использует автоволновой процесс для объяснения корреляций в кооперативном движении атомов, создаваемом автоволнами локализации пластической деформации. В очагах локализации пластической деформации есть вероятность возникновения новой фазы благодаря изменению молярного объема.

Томпсон [14] предложил модель «сдвиг-поворот» на атомистическом уровне под действием нагрузки. Вариантом схемы «сдвиг-поворот» в мезоскопическом масштабе является т.н. «вращательная диффузия» в плоскости [15]. Идея вращательной диффузии заключается в том, что при пластической деформации группы зерен в определенной области испытывают поворот относительно исходного состояния. При этом зерна поворачиваются относительно друг друга, и это приводит к общему сдвигу. Показано [15], что зернограничный сдвиг и миграция границ зерен обеспечивают пластическое течение.

В.Е. Панин [16] одним из первых предложил схему «сдвиг-поворот» для описания движения элементов субструктуры на мезоскопическом уровне в процессе пластической деформации. Именно такие процессы приводят к формированию характерной микроструктуры соединений, полученных сваркой взрывом [17], где равноосные зерна соседствуют с вытянутыми вследствие пластической деформации. Таким образом, отделение частиц взаимодействующих материалов и их взаимный перенос на значительные расстояния может быть объяснен с помощью теории пластической деформации, описывающий протекающие процессы как взаимодействие мезообъемов (групп зерен, поверхностей) в условиях кратковременных и интенсивных нагружений.

Сравнивая три эксперимента: совместную осадку с помощью паровоздушного молота, сварку взрывом и взаимодействие медной кумулятивной струи со стальным стержнем, можно заключить, что в первом случае имели место механохимические реакции, продуктом которых было небольшое количество атомно-упорядоченных фаз Cu-Fe и Fe-Cu. Во втором случае количество атомно-упорядоченных фаз значительно возросло, что можно связать с увеличением приложенной нагрузки. В случае кумулятивной струи нагрузка на стальной стержень превышала нагрузку при сварке взрывом в несколько раз. Результат взаимодействия двух металлов привел к расширению их взаимной растворимости. Тем не менее продуктов механохимических реакций обнаружено не было.

Рассматривая процессы, протекающие при твердофазном взаимодействии стального и медного дисков, необходимо иметь в виду, что высокие давления приводят к существенным изменениям фазовых диаграмм сплавов. В частности, может происходить смещение критической температуры фазового превращения порядок-беспорядок, расширение области существования фаз, возможно возникновение фаз, не стабильных при нормальных условиях [18]. При анализе процессов структурообразования, протекающих в неравновесных условиях, необходимо учитывать направление и длину межатомной связи.

При рассмотрении структуры, реакционной способности и свойств соединений используется понятие «химическая связь». Изучение общих правил образования химических связей основывается на методе молекулярных орбиталей. Этот метод использует квантовомеханический подход для объяснения существования связующей и разрыхляющей орбиталей при описании внутримолекулярного межатомного взаимодействия. Диаграмма энерге-

тических уровней для простейших систем сводится к существованию орбитали свободного атома, орбиталей связывающей и разрыхляющей для двухатомной молекулы. Связывающая орбиталь располагается ниже по энергии, чем разрыхляющие орбитали и орбитали свободного атома [19].

Согласно Гилману [20], общий механизм механохимической реакций может быть объяснен с помощью метода молекулярных орбиталей. Так, деформации сдвига вызывают увеличение энергий их связывающих орбиталей и уменьшение энергии разрыхляющих орбиталей [21]. Это уменьшает размер энергетического промежутка в спектре энергии связи, таким образом дестабилизируя систему. Когда энергетический промежуток становится равным нулю, электроны связи становятся делокализованными, потому что они могут находиться в состоянии разрыхляющих связей, не расходуя энергии, т. е. материал становится изотропным. Таким образом энергия активации реакции может обращаться в нуль [22]. Вопрос о том, каков будет продукт реакции, зависит не только от энергии активации, но и от геометрического фактора, который определяется расстояниями между атомами и углами между направлениями химических связей.

При пластической деформации мы наблюдаем текстуру и изменение параметра решетки фазы на основе железа. Подобные явления наблюдали авторы [23] при совместной пластической деформации Cu-Fe в шаровой мельнице. Они объяснили это явление значительным ростом количества дефектов упаковки. Мы считаем, что в подобных экспериментах не имеет смысла говорить о дефектах упаковки в связи с тем, что при интенсивной пластической деформации в зонах концентрации напряжений возникает большое количество дефектов различного типа и механизм пластической деформации меняется. Механизм пластической деформации может измениться в зависимости от величины внешнего напряжения. Проблемы генерации дефектов как проблемы самоорганизации системы под влиянием внешнего потока энергии исследованы в работе [24]. Автор считает, что существует предельная внешняя нагрузка, при достижении которой в твердотельной наноструктуре происходит скачкообразная перестройка механизма поглощения энергии. Структура вещества при таких необратимых изменениях соответствуют жидкой фазе.

В кумулятивной струе реализуется ситуация, когда атомы свободно перемещаются, находясь в жидкой фазе в так называемом надбарьерном состоянии. Согласно Зельдовичу [25], в таком надбарьерном состоянии, когда энергия, переданная материалу, превышает энергию активации реакции, может происходить свободное переключение химических связей. В жидкости дискретных углов и межатомных расстояний не реализуется, и мы видим только расширение области растворимости двух практически нерастворимых компонентов – меди и железа. В результате кратковременности приложения нагрузки мы фиксируем при нормальных условиях неравновесные состояния (железо с ГЦК решеткой).

Выводы

1. Исследованы процессы структурообразования на границе раздела практически нерастворимых друг в друге компонентов железа и меди при различных условиях приложения динамической нагрузки.

2. Обнаружено, что при взаимодействии твердофазных образцов стали и меди, подвергнутых совместной осадке и сварке взрывом, могут формироваться продукты механохимических реакций, имеющих атомно-упорядоченную структуру, отличную от структуры исходных компонентов.

3. Обнаружено, что при взаимодействии медной кумулятивной струи со стальным стержнем формируются твердые растворы на основе ГЦК решеток меди и железа в более широких пределах, чем это возможно по диаграмме фазовых равновесий без образования атомно-упорядоченных фаз. Это объясняется тем фактом, что свободный атомный объем в жидкой фазе превышает свободный объем в случае твердофазного взаимодействия.

4. Проанализированы условия возникновения новой фазы как результата прохождения механохимической реакции. Показано, что множество моделей структурообразования в градиентных условиях могут быть объединены в рамках схемы «сдвиг-поворот» на микро-, мезо- и макромасштабных уровнях.

Авторы благодарят Матросова А.Д. (Институт гидродинамики СО РАН) за любезно предоставленные образцы и полезные обсуждения.

Литература

1. Рашников С.Ф. Повышение качества сталемедной продукции с совершенствование технологии твердофазного соединения компоенитов биметалла / С.Ф. Рашников, Ю.А. Щербо и др. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. – 2006. – № 4. – С. 52–54.

2. Вдовин К.Н. Омеднение проволоки / К.Н. Вдовин, М.А. Кольга // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. – 2010. – № 4. – С. 33–35.

3. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – 75 (3). – С. 203–216.

4. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Солитоны кривизны как обобщенные волновые структурные носители пластической деформации и разрушения // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 7–26.

5. Баинова А. Б. Особенности релаксационных процессов в макроскопически неоднородных и аморфных материалах: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 : защищена 22.10.04 Баинова Альбина Борисовна. – Красноярск, 2004. – 118 с.

6. Абылкалыкова Р.Б. Структурообразование в системе железо-медь при интенсивных динамических нагрузках / Р.Б. Абылкалыкова, Л.И. Квеглис, Ф.М. Носков // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012. – № 10. – С. 52–56.

7. Панин В.Е., Егорушкин В.Е. Неравновесная термодинамика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. Корпускулярно-волновой дуализм пластического сдвига // Физ. мезомех. – 2008. – Т. 11, № 2. – С. 9–30.

8. Панин В.Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле/ В.Е. Панин, А.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5.

9. Швецов, Г.А Разрушение кумулятивных струй импульсным током / Г.А. Швецов, А.Д. Матросов // Прикладная механика и техническая физика. – 2004. – № 2. – С. 147–155.

10. Pepperhoff, W «Physical review B» 1 march 1994-I. – P. 6012.

11. Орленко, Л.П. Физика взрыва и удара. – М.: Физматлит, 2006. – С. 304.

12. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С, Цыдыпов Ш.Б., Сандитов Б.Д., Модель флуктуационного свободного объема и валентно-конфигурационная теория вязкого течения щелочно-силикатных стекол // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 21, № 1. – С. 5–11.

13. Falk M.L., Langer J.S., Shear transformation zone theory elasto-plastic transition in amorphous solids // Phys. Rev. – 1998. – V. E57. – P. 7192–7204.

14. Томпсон Д.М., Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. – М.: Мир, 1985. – 289 с.

15. S.P. Joshi, K.T. Ramesh Rotational diffusion and grain size dependent shear instability in nanostructured materials / Acta Materialia. – 2007. – 09.031.

16. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоёв твёрдых тел // Физическая мезомеханика. – 1999 (2). – № 6. – С. 5–23.

17. Калитова А.А. Исследование соединения биметалла сталь-алюминий, полученного сваркой взрывом / А.А. Калитова, Л.И. Квеглис, Ф.М. Носков и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11, № 3. – С. 285–289.

18. Портной К.И. Расчет взаимодействия и стабильности фаз / К.И. Портной, В.И. Богданов, Д.Л. Фукс. – М.: Металлургия, 1981. – 248 с.

19. Дж. Бердетт. Химическая связь. – М.: Мир, 2008. – 245 с.

20. J. Gilman Electronic basis of the strength of materials / Cambridge, Cambridge university press. – 2003. – 291 p.

21. J. Gilman // Mechanism of shear-induced metallization, Czech. J. Phys., 45, 913

22. J. Gilman // Chemical reactions at detonation fronts in solids, Philos. Mag. B, 71, 1057

23. Калошкин С.Д. Образование пересыщенных твердых растовров в системе Fe-Cu при механосплавлении / С.Д. Калошкин, И.А. Томилин, Е.В. Шелехов и др.// ФММ. – 1997. – Т. 84, № 3. – С. 68–76.

24. Головнев И.Ф. Генерация дефектов как явление самоорганизации структуры под влиянием внешних нагрузок / Головнев И.Ф, Головнева Е.И., Мержиевский Л.А., Фомин В.М. // Физическая мезомеханика. – 2013. – Вып. 16, № 3. – С. 35–43.

25. Зельдович Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер, – М.: Физматлит, 2008. – 656 с.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования Красноярского научного центра Российской академии наук, а так же сотрудникам Центра коллективного пользования СФУ за помощь в экспериментальной работе.

Эта работа поддержана грантом 118/2015 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

THE CONTACT LAYER OF COPPER-ALUMINUM AFTER THEIR COLD WELDING

R.B. Abylkalykova[1], D.A. Plohotnikov[1],
L.I. Kveglis[2], M.B. Leskov[2]
[1]*East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk* , Kazakhstan
[2]Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation
Keywords: Cold welding, Structural – *phase* transformations, plastic deformation

Abstract. In this paper are represented the investigation of mechanical and physical properties of the resulting compound by cold welding a copper and aluminum alloy AMg3, . It has been found that plastic deformation initiates to flow is of solid-phase reaction of aluminum with copper. As result metastable phase Al3Cu2 was formed. The forming of Al3Cu2 may be due to changes in the electronic subsystem of copper-based alloy

Introduction

Progress in many industries directly connected to the widespread introduction of new materials that in itself combine high technical and operational characteristics, manufacturability of their production and low production costs.

Almost nonilluminated questions remain about the plastic deformation of metal contact layers in the case of welding materials with dramatically different physical and mechanical properties that the most commonly used in practice, as well as the processes occurring under dynamic loads caused by plastic deformation.

Getting high-quality durable connections at welding pressure depends on the atomic crystal structure of the welded metal. The joining of metal by the welding at pressure is forming due to the flow of complex physical and chemical processes,which often are competing with each other.

A common feature for all the ways of pressure welding is that the formation of the compound occurs in a joint plastic deformation near-contact volumes of the welded metals and depends on the atomic crystal structure .

The critical value of the maximum changes in the connection zone, which determines the process of metal seizure during their intensive joint plastic deformation is also problematic issue. All these problems need to be addressed for a deeper study of the formation of the compound at the joint plastic deformation of dissimilar metals. The solution of such problems, is important for energetics and electrometallurgy, where energy savings is an important task. One effective way of doing is to reducing the electrical resistance in the nodes of the transition of power circuits. These nodes are performed from dissimilar metals (copper, aluminum, lead, copper, steel, brass, steel, aluminum, etc.) That are interconnected in various ways.

The current-supplying contact nodes from copper and aluminum is most common in electrical engineering. Because these metals are galvanic couple and poorly soluble in each other, the area of the compound is exposed to intense electrochemical corrosion, leading to rapid growth the transitional the resistivity, overheating and failure. [1]

In this regard, cold welding - one of the most efficient ways of obtaining permanent joints similar and dissimilar of ductile non-ferrous metals and alloys. The use of cold welding leads to significant savings in materials, energy and labor.

The advantages of the cold welding is the low energy consumption, hygiene, high productivity, the possibility of mechanization and automation of the process. Cold welding successfully join at aluminum, copper, nickel, silver, titanium, indium, gold, and other ductile non-ferrous metals and their alloys.

The purpose of this study - obtain the compound of by method cold welding copper and aluminum alloy AMg3 and investigate the mechanical and physical properties of the resulting compound.

Experimental details

To cold welding a pairs of AMg3-M001 were used samples from the sheet of deformable aluminum alloy AMg3 brand that does not have restrictions on the weldability and sheet brand M001 of copper. The thickness of the welded specimens of 2 mm.

a

b

Figure 1. Research samples by cold welding: a) after joint plastic deformation aluminum – copper; b) gap zone

For obtainment welded joints samples were placed in a specially designed Press form that having a di-

ameter of 2.7 mm and was carried out at spot welding. Press form was placed in the installation of SP-2500M . As a result of loading, the samples were exposed joint plastic deformation, and formed a welded joint. For examine of electrical resistance was used a single-double bridge DC R329 GOST 7165-54. For to study the mechanical properties used universal machine for tensile WDW-5. The structure and chemical composition of the welded joints was investigated in a scanning electron microscope Hitachi TM 3000 with microanalysis.

Results and Discussion

In order to evaluate the bond strength obtained samples were severed in a tensile testing machine. Figure 2 shows the breaking curve. This curve obtained during the breaking after welding samples AMg3-Cu.

Breaking curve can be divided into three areas. The first sloping area corresponds to the process of alignment on samples load. The second section of the curve corresponds to the process of plastic deformation. The third section - vertical part of the curve corresponds to the cessation by process of plastic deformation welded samples, followed destruction of a the weld.

When removing samples from the mold, we observed solid connection of the welded parts. The load in the area of the weld joint was 4.03 GPa.

For comparison figure 3 shows the curve of tensile monolithic copper sample.

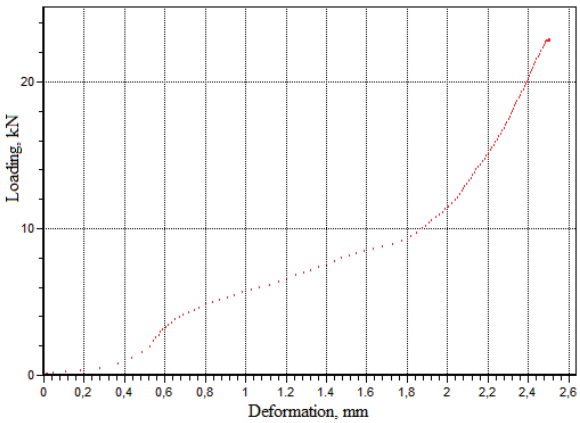


Figure 2. he tensile curve Cu-AMg3 during the breaking of a welded joint specimens, obtained on equipment SP-2500M

The sample from copper and AMg3 having the 3 welded contact points was broken at a load of 0.4 GPa. We have investigated the structure and chemical composition of zone of a welded contact after fracture of the specimen the copper connected with AMg3,

In conditions gradient of stresses formed allocation the particles Mg2Si as a result of back-diffusion. In the process of cold welding the copper is diffuses into the alloy AMg3. It was discovered at break of the sample and seen from Figure 4, we can see the image obtained in scanning electron microscopy:

a) - the structure of the bottom surface of the gap of the joint. b) the distribution of copper particles the on matrix Mg2Si.The bright islands in Figure 4b are Mg2Si, gray islands is copper.

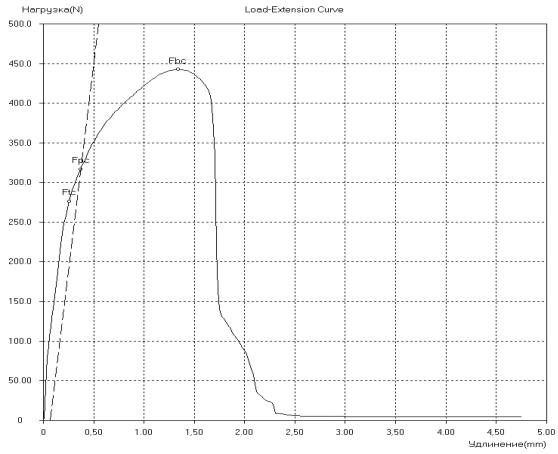
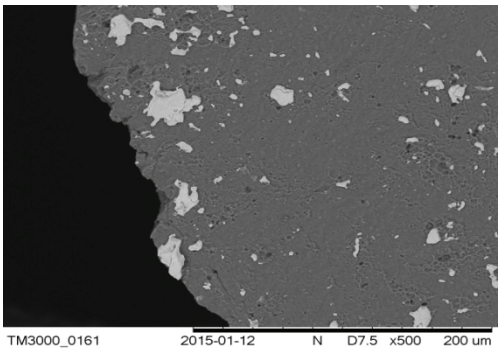
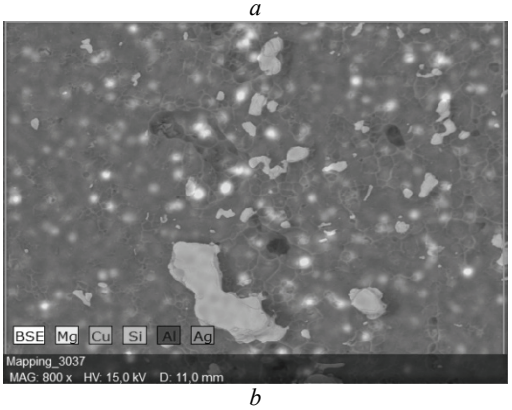


Figure 3. Curves tensile welded samples (copper + AMg3) with 1 weld point (a) and (copper + AMg3) with 3 weld points (*b*)



a



b

Figure 4. The image obtained in scanning electron microscopy: a) - The structure of the bottom surface of the gap of the joint. b) the distribution of copper particles atrix Mg2Si

According to the author [1] for the formation of qualitative welded connection of copper and alloys from aluminum required pressure of at least 2GPa. Under the conditions of our experiment the pressure was 4.03 GPa. Thus our proposed method will provide reliable sturdy welded connection between copper and aluminum alloys. In this work was established mode for the welded joint of copper and AMg3 by method cold spot welding on install SP-2500M. Furthermore, studied the mechanical and electrical characteristics of the welded samples.

Plastic deformation facilitated to flow of solid-phase reaction of aluminum with copper. As a result the metastable phase Al3Cu2 was found. Its formation may be connected with a change in the electronic sub-system copper-based alloy [2].

Conclusions

Structural – phase transformations in the region of contact of dissimilar metals and their alloys should be investigated because it is important for a variety of applications. In this regard, it is necessary:

1) To investigate the characteristics of the processes of structure formation at the interface virtually insoluble in each other metals copper-aluminum joint at the plastic deformation;

2) To investigate processes of structure formation at the interface of the two samples at joint AMg3 plastic deformation;

3) Explain the mechanisms of formation of new phases in the contact zones of different metals from the position of the model of abnormally rapid diffusion during plastic deformation.

Acknowledgment

The authors thank the staff of the Center for collective use of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Russian Academy of Sciences at conduct experimental work.

This work was supported by grant 292/2015 of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan

References

1. I.M Stroyman. Cold welding metals, Engineering, Leningrad, 1985.

2. V.E. Panin Fundamental role of the curvature of the crystalline structure in plasticity and the strength of solids, Physical Mesomechanics. 6 (2014) 7–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СОСТАВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2S_3, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

С.С. Туленин, В.Ф. Марков
Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: stast1989@mail.ru

Благодаря необычайному комплексу свойств, таких как значительная ширина запрещенной зоны, высокая поглощающая способность, повышенная деградационная устойчивость, экологическая безопасность, сульфид индия In_2S_3 используется для изготовления поглощающих и радиационностойких покрытий, детекторов ядерного излучения, солнечных преобразователей [1]. Положение края поглощения, величина удельного сопротивления, коэффициент пропускания сульфида индия (III) определяются как физико-химическими свойствами полупроводникового материала, так и толщиной слоя, его морфологией, кристаллической структурой, термической устойчивостью, которые зависят от условий получения.

Известно, что получение тонких слоев In_2S_3 возможно различными методами как физическими (направленной кристаллизацией, термическим испарением, импульсным лазерным испарением) [2; 3], так и химическими (пиролизом, электрохимическим осаждением, гидрохимическим осаждением) [4; 5]. Однако предпочтение отдается наиболее простому, экономичному и эффективному методу гидрохимического осаждения [6], позволяющему одновременно получать нанокристаллический полупроводниковый материал как в виде порошка, так и в виде пленки. Однако достаточно сложно предсказать, как поведут себя эти индивидуальные соединения в процессе термообработки, находясь в виде наноразмерных тонких слоев.

К настоящему времени данные по термическому окислению нанокристаллических порошков и пленок сульфида индия(III), синтезированных химическим осаждением из водных сред, отсутствуют, хотя и являются важной характеристикой, определяющей температурные условия эксплуатации наноструктурированных материалов на его основе.

В настоящем сообщении приведены результаты гидрохимического синтеза нанокристаллического сульфида индия(III) в виде порошков и тонких пленок, определены их кристаллическая структура, морфологические особенности и установлена их термическая стабильность.

Осаждения пленок и порошков сульфида индия(III) осуществляли из реакционной смеси содержащей водные растворы нитрата индия $In(NO_3)_3$, тиоацетамида CH_3CSNH_2, винную кислоту $C_4H_6C_6$ и гидроксиламин солянокислый $NH_2OH{\cdot}HCl$. Реакцию осаждения проводили в жидкостном термостате ТЖ-ТС-01 с точностью поддержания температуры ±0,1 K при 353 K в течение 150 мин. Толщину полученных слоев оценивали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ–4М. Синтезированные на ситалловые подложки пленки In_2S_3 подвергали отжигу в воздушной атмосфере в печи SNOL 8.2/1000 путем их нагрева на воздухе до температур 275, 350 и 495 ^oC с последующим медленным охлаждением в печи в течение 12-ти часов до комнатной температуры. Кристаллическую структуру и фазовый состав изучали при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimazu XRD – 7 000 в $CuK_{\alpha1,2}$-излучении в интервале углов 2θ от 20 до 65° с шагом $\Delta(2\theta) = 0{,}03^o$ в секунду и временем экспозиции 20 с в каждой точке. Изучение микроструктуры и определение элементного состава осажденных слоев и порошков проводили с помощью растровой электронной микроскопии на приборе Mira-3-LMY с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа JED 2300. Термогравиметрическое исследование полученных порошков было проведено на анализаторе Diamond TG-DTA (Perkin Elmer, США) в среде аргона при скорости нагрева образцов 10 град/мин.

I. Порошки на основе титана

В работе получены нанокристаллические пленки сульфида индия толщиной до 3400±100 нм и порошки, ярко выраженного красновато-оранжевого цвета, характерного для In_2S_3.

На рис. 1 в качестве примера показана типичная рентгенограмма свежеосажденной пленки In_2S_3 толщиной 700 нм. Набор дифракционных отражений (311), (400), (422) и (440), присутствующих на рентгенограмме, свидетельствует о кубической (пр. гр. $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$) кристаллической структуре исследуемого соединения с постоянной кристаллической решетки, равной 1,0734 нм, что несколько ниже параметра элементарной ячейки a = 1,0772 нм для кристаллов In_2S_3, выращенных методом направленной кристаллизации [2].

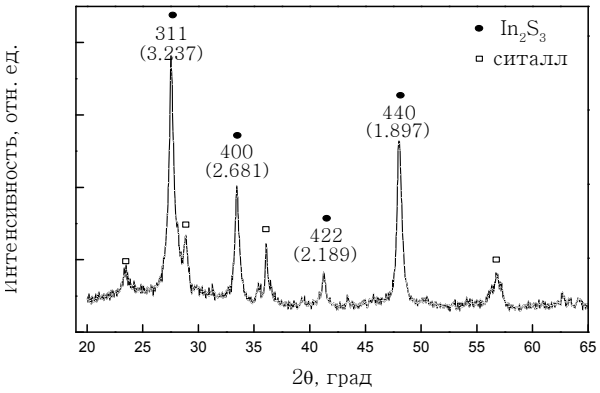


Рис. 1. Рентгенограмма свежеосажденного нанокристаллического In_2S_3, полученного на ситалловой подложке

Стоит отметить, что на рентгенограмме пленки сульфида индия(III), синтезированной гидрохимическим осаждением, дифракционные отражения

с наименьшими кристаллографическими индексами отсутствуют, что может указывать на малый размер кристаллитов и отсутствие направления их преимущественного роста.

Этот факт подтверждает электронно-микроскопическое исследование поверхности полупроводникового слоя In_2S_3. Они обладают сетчатой структурой с наблюдаемым размером нитевидных образований, не превышающим 40-70 нм. Одним из критериев возможности практического использования пленок сульфида индия(III) в различных условиях атмосферного воздействия является их устойчивость к нагреванию на воздухе. Термический отжиг в интервале температур 275–495 ^oC существенных изменений в морфологию слоев не вносит.

Химическое осаждение тонких пленок из водных растворов предполагает формирование наночастиц не только на подложечном материале, но и в объеме реакционной смеси в виде мелкодисперсного порошка, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рис. 2. Средний размер сферических агрегатов находится в диапазоне от 0,3 до 5,5 мкм. Однако при детальном рассмотрении глобул можно увидеть их лепестковую наноструктуру. Толщина лепестков, сформировавших эти глобулы, не превышает 30 нм.

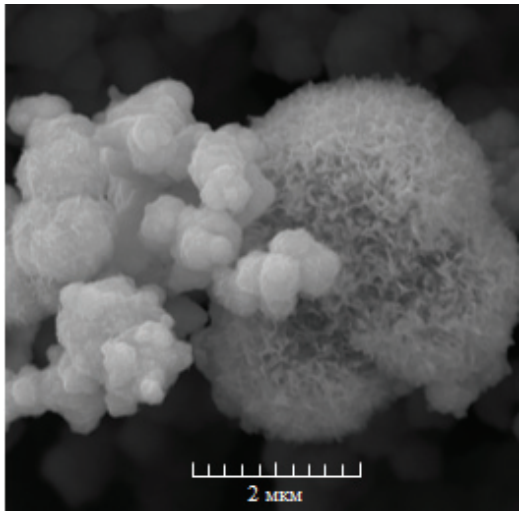


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение нанопорошка сульфида индия(III)

Результаты энерго-дисперсионного анализа как слоя сульфида индия(III) на диэлектрической подложке, так и порошка, образованного при гидрохимическом синтезе пленок In_2S_3, показали, что основными элементами в обоих случаях являются индий и сера. Содержание этих элементов в исследуемых свежеосажденных пленке и порошке соответствует формульному составу трисульфида индия с небольшим дефицитом по металлу. Наряду с основными элементами в образцах присутствует некоторое количество кислорода.

Стоит обратить внимание, что порошок менее обогащен кислородом (5,9 ат. %), чем пленочный образец (8,0 ат. %). Это связано с более крупными размерами агломератов порошкообразного сульфида индия(III), имеющих меньшую удельную поверхность, подверженную окислению.

Отжиг пленки In_2S_3 в воздушной атмосфере при 275 ^oC существенно не сказывается на изменении элементного состава пленочных образцов. Повышение же температуры отжига до 350 и 495 ^oC приводит резкому снижению концентрации серы с 54.1 до 4,0 и далее до 5,5 ат. %, что связано, вероятно, с ее окислением и образованием летучего диоксида серы. Одновременно наблюдается увеличение содержания кислорода в пленке до 2,3 и 67,8 ат. %, который может присутствовать в форме In_2O_3 и $In(OH)_x$. По результатам расчета ионных равновесий образование гидроксидных фаз индия потенциально возможно во всем диапазоне pH осаждения его сульфида. При этом их вхождение в состав формируемой пленки происходит, в первую очередь, в прилежащие к поверхности подложки слои. Однако существует сложность идентификации состава $In(OH)_x$ по причине его рентгеноаморфного характера.

Известно, что при термическом отжиге многие физические и химические свойства веществ могут частично или полностью изменяться вследствие химических и полиморфных превращений, сопровождающихся либо изменением массы, либо энтальпии. Наиболее надежным методом, позволяющим зафиксировать эти процессы в химических соединениях, является термогравиметрический анализ.

В связи с тем, что свежеосажденные пленка и порошок сульфида индия(III) существенно не отличаются по составу и стехиометрии был проведен термический анализ и изучены кривые нагрева порошкообразного In_2S_3. Термогравиметрические исследования проведены в среде аргона в интервале температур от 20 до 600 ^oC со скоростью нагрева образцов 10 град/мин.

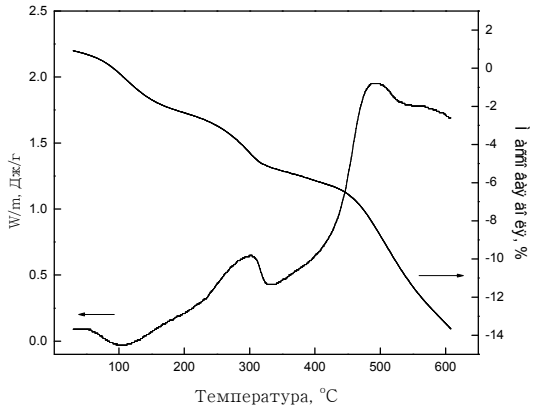


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая нанопорошка In_2S_3 (1) и кривая дифференциально-термического анализа (2) в среде аргона

Приведенная на рис. 3 термограмма показывает, что разложение сульфида индия(III) в среде аргона проходит в несколько стадий. На первом этапе при нагреве In_2S_3 до температуры 275 ^oC каких-либо видимых изменений в цвете, составе и структуре порошка обнаружено не было. Однако на термогра-

виметрической кривой расхода массы наблюдается небольшой размытый эндотермический пик в области 100 °С, обусловленный удалением адсорбированной и межпакетной воды, наличие который связанно с большой удельной поверхностью образцов. В этой области потеря массы составила 3,5%.

При повышении температуры от 220 до 280 °С, как отмечают авторы работ [7], начинается поверхностное окисление In_2S_3, что хорошо согласуется с данными элементного анализа отожженных при 275 °С пленок: содержание кислорода в них возрастает с 8,0 до 8,5 ат. %.

На термограмме при 301 °С наблюдается экзотермический пик, который может быть обусловлен как рекристаллизацией сульфида индия(III), укрупнением его кристаллитов, так и фазовым превращением, связанным с переходом низкотемпературной α-модификации сульфида индия(III), обладающей кубической решеткой с неупорядоченным расположением вакансий, в β-модификацию с тетрагональной решеткой и упорядоченным расположением вакансий [8].

Присутствие около 5 об. % примеси кислорода в аргоне в процессе термогравиметрического анализа обеспечивает дальнейшее постепенное окисление сульфида индия(III) вплоть до 500 °С, с образованием оксида индия(III) и оксида серы(IV). Об образовании летучего SO_2 можно судить по потере массы (~3,9 %) на этом участке. Начало термоокислительной деструкции соответствует температуре 330 °С. Об этом свидетельствуют увеличение содержания кислорода до 26,3 ат. % и снижение концентрации серы с 54,1 до 40 ат. % в термообработанных при 350 °С тонкопленочных образцах In_2S_3.

Повышение температуры отжига до 500 °С ведет к дальнейшему термическому разрушению сульфида индия. Согласно данным EDX-анализа слои перенасыщены кислородом и очень обеднены по сере. Это указывает на то, что в этом температурном интервале практически весь индий находится в виде его оксида In_2O_3 и частично в виде сульфата [8]. Присутствие в осадке оксида и сульфата индия обеспечивает образцам, отожженным при 495 °С, характерный светло-желтый цвет [9]. На протекание реакции в твердой фазе с образованием сульфата индия(III) указывает появление второго экзотермического пика при 485 °С на рис. 3. Потеря массы за счет оксида серы(IV) составляет около 7,5 %.

Авторы работы [9] сообщают об образовании в температурном интервале 221–320 °С сульфида индия(II), который стабилен при 320–540 °С, и оксида серы (IV) по реакции:

$$In_2S_3 + O_2 = 2InS + SO_2$$

Однако нами присутствие InS не зафиксировано ни рентгенографическим анализом, ни рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией.

Отсутствие эндотермических пиков при нагреве в интервале температур 500−600 °С, отвечающих за дегидратацию структурной воды, свидетельствует об объемной чистоте гидрохимически осажденных порошков и слоев In_2S_3. Таким образом, при проведении термогравиметрического анализа общая потеря массы составила около 14,9 %, что несколько ниже, чем в работе [5]. Отсюда из полученных данных можно заключить, что отжиг вплоть до 300 °С приводит лишь к окислению приповерхностных слоев пленок.

Гидрохимическим осаждением синтезированы нанокристаллические слои сульфида индия(III), сформированные из нитевидных образований от 40 до 70 нм, и нанопорошки в виде глобулярных скоплений диаметром от 0,3 до 5,5 мкм, состоящих из кристаллитов лепестковидной формы размером около 30 нм. Полученные порошки и пленки In_2S_3 имеют кубическую (пр. гр. $I4_1/amd - D^{19}_{4h}$) кристаллическую структуру с постоянной кристаллической решетки, равной 1,0734 нм. Окисление пленок и нанопорошков In_2S_3 в воздушной атмосфере начинается при 275 °С, а при 495 °С в них увеличивается содержание кислорода с одновременным снижением концентрации серы. По данным ДТА определена температура фазового перехода (301 °С) нанопорошка In_2S_3 из α- в β-модификацию. Начало его термоокислительной деструкции соответствует температуре 300 °С, сопровождающейся образованием оксида индия(III), оксида серы(IV) и при более высоких температурах сульфата индия(III).

Литература

1. John T.T., Kartha C.S., Vijayakumar K.P. et. al. // Appl. Phys. A. – 2006. – V. 82. – P. 703–707.
2. Bondar I.V., Polubok V.A., Rud V.U. et. al. // Semicond. – 2003. – V. 37, №11. – P. 1346–1348.
3. Bondar I.V., Polubok V.A., Germenok V.F. et. al. // Semicond. – 2007. – V. 41, №1. – P. 48–52.
4. Bai H. X., Zhang L. X., Zhang Y. C. // Mat. letters. – 2009. – 63. – P. 823–825.
5. Zhiwei L., Xiaojun T., Zhishen W. et. al. // Ultrason. Sonochem. – 2009. – № 16. – P. 221–224.
6. Tulenin S.S., Bakhteev S.A., Yusupov R.A. et. al. // Rus. J. of Phys. Chem. A. – 2013. – V. 87, № 10. – P. 1771–1777.
7. Бусев А.И. Аналитическая химия индия. – М.: АН СССР. – 1958. – 244 с.
8. Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. – Новосибирск: Наука, 1977. – 224 с.
9. Duval C. Inorganic termogravimetric analysis. – Elsevier. – London, 1953. – 722 p.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОАЛМАЗОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ В ХИМИЧЕСКОМ НИКЕЛИРОВАНИИ

И.Р. Волкова [1], С.А. Киселева [2], Г.А. Чиганова [1,2]
[1]Красноярский научный центр СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, e-mail: volk.i.r@yandex.ru
[2]Сибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79

Защита различных инструментов, механизмов и деталей машин от воздействия агрессивных сред и продление срока их службы является актуальной задачей. Один из способов решения – нанесение защитных покрытий, в частности, покрытий, нанесенных химическим способом. Химические покрытия отличаются хорошей равномерностью осаждения, поэтому их можно использовать для защиты изделий сложной конфигурации. Активно используют химические никель-фосфорные покрытия, характеризующиеся высокой микротвердостью и низкой пористостью для улучшения механических характеристик покрытий нередко применяют дополнительную термообработку и введение структурирующих добавок, в том числе наноалмазы детонационного синтеза (НА) [1].

При использовании наноалмазов в гальваническом никелировании нами показано, что предварительное модифицирование их поверхности соединениями никеля улучшило адгезию алмазных частиц к никелевой матрице [2]. Введение модифицированных НА (МНА) заметно улучшило эксплуатационные характеристики композиционных алмазсодержащих покрытий. Целью данной работы являлось исследование влияния модифицированных НА на микротвердость химических никелевых покрытий.

Покрытия получали при 82–85 °С в электролите следующего состава: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 40 г/л; NH_4Cl – 40 г/л; цитрат Na – 28 г/л; гипофосфит Na – 20 г/л; аммиак водный – до pH = 8–9.

Электролиты подобного состава используются для покрытия высокоуглеродистых, коррозионностойких сталей и чугуна, а также меди и ее сплавов [3]. Покрытия осаждали на стальные пластины (Ст3) площадью S = 0,40–0,45 дм^2 в течение 60 минут.

Для получения композиционных покрытий в электролит химического никелирования вводили наноалмазы детонационного синтеза как без дополнительной обработки, так и предварительно модифицированные НА. Модифицирование поверхности НА проводилось по методике, указанной в [2]. Алмазы вводились в электролит в виде водной суспензии до концентрации их в электролите 13 г/л. Часть образцов подвергалась дополнительной термообработке при 355 °С в течение одного часа. Количество образцов каждого вида покрытий составляло не менее 10.

Полученные никель-фосфорные покрытия гладкие, неблестящие, светло-серого цвета, содержание фосфора в образцах составило 3–5 %.

Проверка адгезии покрытий к подложке проводилась согласно ГОСТ 9.302–88 методом нанесения сетки царапин, исследование показало высокую прочность сцепления покрытий с поверхностью подложки, улучшающуюся в результате термообработки. Толщина покрытий определялась гравиметрическим методом и составила 14–16 мкм.

Микрофотографии (растровый электронный микроскоп Hitachi TM300) показали характерную для никель-фосфорных покрытий аморфную структуру, на поверхности в процессе осаждения образуются сфероиды, распределение по размерам которых близко к нормальному закону [4]. Структура композиционных покрытий, полученных из электролитов, содержащих НА и МНА, более мелкозернистая, чем у покрытий, полученных из электролитов без добавок.

По данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α-излучение) введение НА и МНА в электролит никелирования, а также дополнительная температурная обработка дает улучшение кристалличности покрытий, о чем свидетельствуют увеличение интенсивности и сужение дифракционных линий.

Результаты измерений микротвердости покрытий (микротвердомер ПМТ-3М, метод Виккерса) приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Микротвердость покрытий

Вид покрытия	*HV*, ГПа
Ni	4,548±0,226
Ni+НА	5,952±0,271
Ni+МНА	7,924±0,697

Таблица 2

Микротвердость покрытий с дополнительной температурной обработкой

Вид покрытия	*HV*, ГПа
Ni	8,816±0,494
Ni+НА	9,152±0,645
Ni+МНА	9,866±0,723

Как видно из таблиц, микротвердость покрытий значительно возрастает с введением наноалмазов и в результате термообработки. Введение в электролит никелирования МНА увеличивает микротвердость покрытий почти в два раза по сравнению с применением немодифицированных НА.

Литература

1. Беляев В.Н., Фролов А.В., Ларионова И.С. // Обработка металлов. – 2008. – №1 (38). – С. 14–16.

2. Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 7. – С. 1–5.

3. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

4. Петухов И. В., Семенова В.В., Медведева Н.А., Оборин В.А. // Вестник Пермского университета. – 2011. – Вып. 3 (3). – С. 47–56.

Раздел 4
ИССЛЕДОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОПОРОШКОВ, МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ЗОЛЕЙ СЛАБОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Ю.Л. Гуревич[1], С.В. Марков[2], Ю.И. Маньков[1], А.С. Романченко[3], М.И. Теремова [1,3] и Р.Г. Хлебопрос[1,2]

[1] Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: btchem@mail.ru.

[2] ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79, e-mail: ganjusyan@bk.ru.

[3] Институт химии и химической технологии КНЦ СО РАН, 660036, Академгородок, 50/24, e-mail: romaas82@mail.ru.

Методы измерения размеров наночастиц (наиболее часто применяемые) – просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние и динамическое рассеяние света (ДРС). В основе метода ДРС лежит анализ рассеяния лазерного излучения. Его отличает простота и оперативность измерений, большие выборки, на базе которых строятся распределения наночастиц по размерам. Приборы для определения характеристик дисперсий методом ДРС широко используются для анализа объектов различной природы, в том числе коллоидных растворов магнитных частиц, которые включают как изолированные наночастицы, так и их агрегаты [1]. Считается, что при измерениях излучение лазера не влияет на объект. Однако агрегаты магнитных наночастиц, образованных при участии сил магнитного взаимодействия, могут быть чувствительными к воздействию лазера (давлению излучения или другим эффектам высокоэнергетического возбуждения) [2; 3]. Задача настоящей работы состояла в верификации этого предположения при определении дисперсной структуры золей гидроксида железа – ферригидрита.

I. Объекты и методы

Объектом исследований в данной работе служили коллоидные растворы биогенного ферригидрита [4]. Известно, что диаметр наночастиц ферригидрита лежит в пределах 1–10 нм [5; 6]. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния в предположении сферической формы наночастицы биогенного ферригидрита имеют такие же размеры [4].

Наночастицы ферригидрита получали в культуре бактерий Delftia tsuruhatensis. Бактерии выращивали в периодическом режиме в реакторе с механическим перемешиванием и аэрацией на минеральной среде с цитратом железа. В стационарной фазе культуры наночастицы отмывали от бактерий, внеклеточных продуктов и выделяли в бидистиллированную воду в виде коллоидной системы при диспергировании ультразвуком (Волна – М, 22 кГц, 8 вт) и последующем центрифугировании с ускорением поля тяжести 18500 g. Получаемые нами золи ферригидрита с концентрацией наночастиц порядка 1 г/л сохраняют устойчивость до 2–3 месяцев.

Дисперсную структуру золей определяли на четырех образцах ферригидрита. Исходный образец (№1) представлял собой коллоидную систему, полученную с использованием только ультразвукового диспергатора. Образец 2 получали при дополнительном диспергировании в течение 4 мин в гидродинамическом кавитаторе. Мощность гидродинамического диспергатора намного выше ультразвукового (частота вращения лопастной мешалки 10 000 об/мин, кавитационное число 0,05) [7]. Образцы 3 и 4 получали путем экспозиции образцов 1 и 2 соответственно, в магнитном поле напряженностью 0,2 Тл в течение 10 мин.

Распределения частиц по размерам определяли методом ДРС (Malvern Instruments Ltd, Zetasizer Nano, λ = 632,8 нм, α – 173°). Управляющая программа прибора позволяет в автоматическом режиме проводить на одном образце несколько циклов измерений с интервалом 2 мин. В данной работе на каждом образце проводили по 3 измерения.

II. Результаты и обсуждение

Результаты определения дисперсной структуры коллоидного раствора биогенного ферригидрита, полученного при ультразвуковом диспергировании (образец 1), представлены на рис. 1.

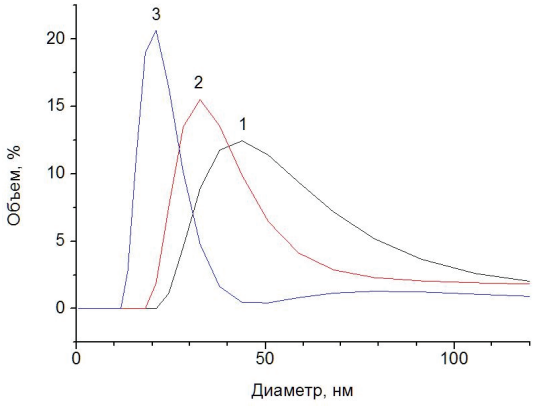


Рис. 1. Дисперсная структура коллоидного раствора биогенного ферригидрита, полученного при ультразвуковом диспергировании (1, 2 и 3 – номер распределения в порядке измерений)

В качестве форм-фактора принята сфера. На рис. 1–4 значения гидродинамического диаметра приведены для распределений частиц по размерам, взвешенным на объем, а рисунке 5 на интенсивность дисперсной фазы в золях.

На рис. 1 оценки модальных значений гидродинамических диаметров наночастиц, взвешенных на общий объем частиц, уменьшаются в порядке последовательности измерений 1–2–3 и равны 43,82 нм, 28,21 и 21,04 нм. Кривые распределения наноча-

стиц по размеру, соответствующие измерениям 1, 2 и 3 на образце 1, имеют также существенный сдвиг относительно друг друга в сторону меньших значений гидродинамических диаметров. В исходном распределении по размерам частицы с диаметром менее 21 нм не регистрируются. Поскольку диаметр наночастиц ферригидрита меньше 10 нм (2-линейчатого – 2–5 нм, а 6-ти линейчатого – до 10 нм) [3; 5], становится очевидным, что исходная коллоидная система (рис. 1, кривая 1), полученная путем диспергирования осадков гидроксидов железа, представлена наноразмерными агрегатами наночастиц. При последующих измерениях в результате высокоэнергетического воздействия лазера они распадаются на более мелкие агрегаты (рис. 1, кривые 2 и 3). Этот результат можно пояснить, используя энергетическую схему нашей системы, согласно которой каждому устойчивому образованию определенного размера соответствует относительный минимум энергии. Поскольку в системе присутствуют объекты разных размеров, то ее схема имеет вид последовательности энергетических минимумов, разделенных потенциальными барьерами. Лазерное облучение дополнительно стимулирует переходы между минимумами энергии, что проявляется в изменении распределения конгломератов наночастиц по размерам.

Влияние на дисперсную структуру коллоидной системы биогенного ферригидрита гидродинамического диспергирования и излучения лазера демонстрирует рис. 2.

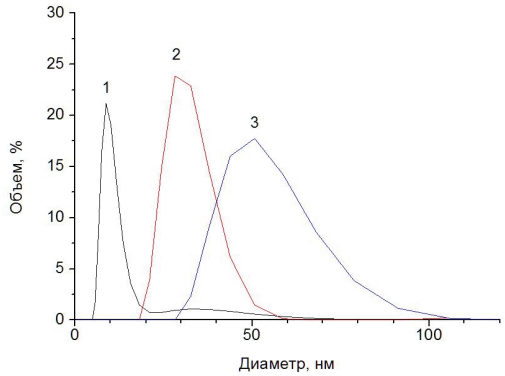


Рис. 2. Дисперсная структура коллоидного раствора биогенного ферригидрита, полученного с использованием гидродинамической кавитации (1, 2 и 3 – номер распределения в последовательной серии измерений)

Из сопоставления рис. 1 и 2 видно, что гидродинамическое диспергирование, более мощное, чем ультразвуковое, привело к уменьшению среднего диаметра наноразмерных частиц в 4,3–5 раз (модальные значения 32,67 нм в образце 1 и 7,53 нм в образце 2 в первом цикле измерения). При этом в образце 2 значительная часть (66,3 %) наночастиц имеет размеры менее 10 нм. Размер частиц в этом диапазоне соответствует значениям диаметров наночастиц ферригидрита, которые определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии [5; 6]. По данным малоуглового рассеяния света в получаемых нами золях доля наночастиц с диаметром от 2 до 10 нм составляет около 90 % [4]. Отсюда следует, что регистрируемые методом ДРС наночастицы фракции с размерами менее 10 нм находятся в изолированных состояниях либо агрегатах с минимальным числом наночастиц.

В первом цикле измерений основное различие между образцами 1 и 2 связано только со способом диспергирования. В последующих двух циклах измерений (и воздействия лазера) размеры частиц (агрегатов) значительно возрастают. Доминирующими по удельному содержанию становятся частицы с модальными значениями 28,21 и 50,75 нм (84,2 и 73 %, соответственно), причем частицы диаметром менее 10 нм (не агрегированные) не регистрируются (рис. 2, кривые 2 и 3). Одновременно увеличилась также доля крупных частиц (больших агрегатов). Модальные значения гидродинамического диаметра составляют 164 и 1281 нм во втором цикле, а в третьем цикле измерений 252 и 1 481–1 718 нм. То есть, происходит рост размеров агрегатов и их доли. Естественно предположить, что воздействие лазера на частицы стимулирует этот процесс и имеет место аккумуляция воздействия при увеличении экспозиции лазерного излучения. В сравнении с данными полученными для образца 1 порядок изменений полидисперсной структуры обратный – в последовательной серии измерений размер частиц возрастает (рис. 2). Порядок изменения размеров частиц в золях в серии последовательных измерений зависит от исходного распределения частиц по размерам.

Один из механизмов увеличения размеров агрегатов может быть обусловлен процессами самоорганизации ферромагнитных наночастиц или их объединений малых размеров [8]. Как показано в этой работе, при выстраивании ферромагнитных наночастиц в цепочки происходит уменьшение энергии размагничивающих полей и полей рассеяния, чем обеспечивается выигрыш в энергии для таких объектов.

Нахождение в полидисперсной структуре золей крупных частиц (субмикронных и микронных) часто рассматривается как артефакт, обусловленный примесью посторонних частиц. В связи с этим заметим, что в рассматриваемом случае в исходном коллоидном растворе частицы диаметром свыше 68 нм и менее 1 100 нм не зарегистрированы (рис. 2, кривая 1). Возможно, их доля ниже порога определения прибора. Однако, при последующем (втором) измерении в этом же образце и диапазоне они появляются как две фракции. Доля частиц диаметром 105,7–255 нм составляет 4,7 %, а доля частиц диаметром 825–2305 нм возросла до 7,5 %. Причем наблюдается не простое возрастание правой асимметрии или сдвиг распределения, а образование тримодальной структуры с выраженными модальными значениями гидродинамического диаметра и неперекрывающимися распределениями по размерам для каждой фракции. При третьем измерении увеличиваются как размеры агрегатов, так и их доля.

Очевидно, крупные частицы с размерами в сотни и тысячи нанометров в анализируемых нами золях не являются примесью посторонних частиц или артефактом. Известно, что коллоидные системы метастабильны, поэтому для рассматриваемых

образцов ферригидрита обнаружение и нарастание доли частиц крупных размеров свидетельствует о потере устойчивости золей слабомагнитных наночастиц. Анализ дисперсной структуры золей по распределениям частиц относительно интенсивности рассеяния свет, объема или численности, а также чувствительности к сериям измерений дает более полную картину их состояний.

Предполагая, что наблюдаемая чувствительность золей ферригидрита к воздействию лазера связана с магнитными свойствами наночастиц и их агрегатов, проведен эксперимент по оценке влияния магнитного поля на дисперсную структуру образцов 1 и 2. Результаты определения распределения наночастиц в этих образцах после экспозиции в магнитном поле свидетельствуют о магнитной природе наблюдаемых изменений в структуре дисперсий (рис. 3).

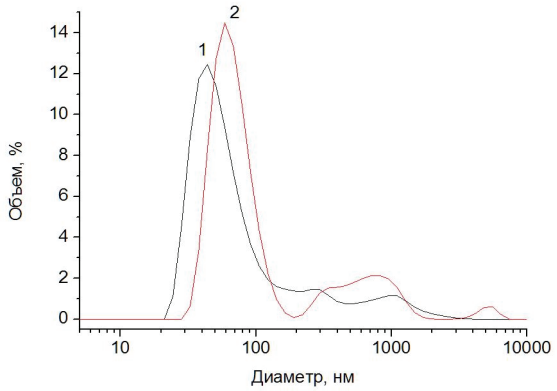


Рис. 3. Дисперсные структуры образцов, полученных с использованием ультразвукового диспергирования и внешнего магнитного поля (1 – образец 1, 2 – образец 3 (после экспозиции образца 1 в магнитном поле))

Как видно на рис. 3, в ответ на экспозицию в магнитном поле распределение частиц золя по размеру сдвигается в сторону больших размеров. Этот сдвиг – ожидаемое агрегирование и образование цепочек наночастиц во внешнем магнитном поле, которое неоднократно наблюдалось в ряде работ [9].

Эффект от внешнего магнитного поля, наложенного на золь, полученный в результате гидродинамического диспергирования (образец 4), оказался небольшим. Наблюдался небольшой сдвиг распределения в сторону меньших размеров частиц, т. е. происходил распад агрегатов, а не агрегирование, как в образце 3 (рис. 4, кривая 1). На рис. 4 представлены распределения 1-1 и 1, полученные при первом измерении, т. е. при минимальном влиянии лазерного излучения. Отличие образцов 2 и 4 в том, что здесь доминируют свободные наночастицы и агрегаты минимальных размеров (от 2 до нескольких наночастиц). В этом случае внешнее поле должно было бы также способствовать агрегированию и образованию цепочек наночастиц. Однако магнитный момент, напряженность внешнего магнитного поля и экспозиция в поле, вероятно, оказались недостаточны, чтобы вызвать агрегирование наночастиц. При последующем измерении (2 – не показано) распределение сдвинулось вправо (мода 8,78 нм сместилась к 5,62 нм), а в результате воздействия лазера при измерении 3 произошел скачок в распределении, появилась новая доминирующая фракция с диаметром частиц 68,06 нм (рис. 4, кривая 3).

Если рассмотреть изменения распределения по размерам частиц, взвешенным на интенсивность светорассеяния, то можно видеть значительные сдвиги в соотношении разных разрядов. А именно, происходит сдвиг в сторону меньших размеров за счет перераспределения частиц по фракциям. Распад крупных агрегатов сопровождается увеличением доли частиц меньших размеров.

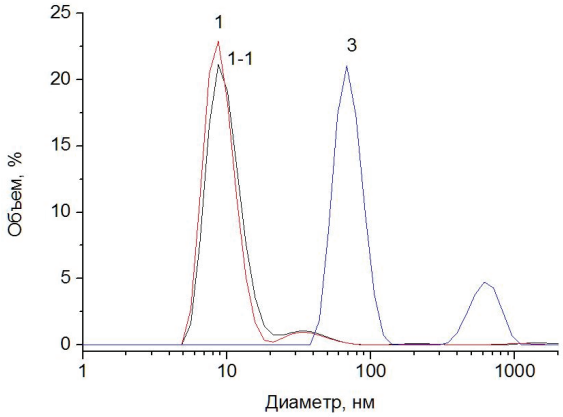


Рис. 4. Дисперсные структуры, полученные с помощью гидродинамического диспергирования и внешнего магнитного поля, (1-1 – образец 2 без поля, 1 и 3 – после экспозиции в магнитном поле (образец 4))

В результате 3-его измерения (воздействия лазера) этот сдвиг приводит к существенному возрастанию частиц диаметром 78,82 нм (рисунок 5). На рис. 4 (кривая 3) видно, что при определении диаметров частиц, взвешенных на их объем в коллоидной системе, при 3-ем цикле измерения доля частиц размером порядка 8 нм становится ниже порога определения. Это произошло в результате большого увеличения доли частиц диаметром 68 нм (или фракции с модой 78,82 нм на рис. 5).

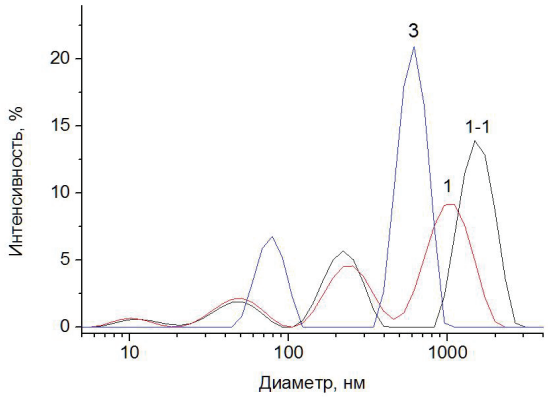


Рис. 5. Дисперсные структуры золя, полученного с помощью гидродинамического диспергирования и внешнего магнитного поля (1, 2 и 3 – номер распределения в последовательной серии измерений)

Отсюда следует, что для построения полной картины изменений в дисперсной структуре золей,

нужно рассматривать распределения наночастиц по размерам, взвешенным на интенсивность светорассеяния, общий объем и численность наночастиц.

Чем объясняется неоднозначность ответа дисперсной системы на воздействие лазера - распад агрегатов наночастиц либо их агрегирование? Вероятно, в исходных золях в агрегатах отсутствует упорядоченность взаимного расположения наночастиц, т.к. они формировались при отсутствии каких-либо однонаправленных сил (силовых линий внешнего магнитного поля или других). Агрегат с хаотичным взаимным расположением частиц устойчив благодаря магнитным силам взаимодействия. Под давлением лазерного излучения частицы агрегата могут смещаться. При этом нарушается их устойчивое взаимное положение, происходит распад крупного агрегата и увеличение численности более мелких. Нарушение взаимного положения частиц в агрегатах происходит также, когда они поворачиваются в направлении силовых линий наложенного внешнего магнитного поля.

Агрегаты с упорядоченным взаимным положением наночастиц, которое образуется при наложении внешнего магнитного поля, реагируют на лазерное воздействие иначе. Луч лазера вызывает направленное смещение наночастиц и агрегатов. Для агрегатов с упорядоченным взаимным расположением наночастиц это смещение может не изменять их взаимное расположение (особенно для агрегатов, сложенных из небольшого числа наночастиц). С другой стороны, смещение последних способствует их агрегированию.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о чувствительности дисперсий слабомагнитных наночастиц к лазерному излучению прибора. Природа чувствительности обусловлена их магнитными свойствами. Интерпретация первичных данных, полученных методом динамического рассеяния света при анализе золей магнитных наночастиц, требует специального подхода, учитывающего межчастичные взаимодействия и воздействие лазерного луча.

Авторы выражают благодарность Ю.Л. Михлину и А.И. Булавченко за ценные советы и замечания, О.В. Стебелевой за помощь при гидродинамической обработке образцов.

Литература

1. Lim J.K, Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. // Nanoscale Research Letters. – 2013. – Vol. 8. – P. 381–394.
2. Кургузенкова И.И., Гузатов Д.В., Гайда Л.С. // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – №2(15). – С. 11–17.
3. Сойфер В.А., Котляр В.В., Хонина С.Н. // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2004. – Т. 36, вып. 6. – С. 1368–1432.
4. Теремова М.И., Петраковская Э.А., Романченко А.С., Тузиков Ф.В., Гуревич Ю.Л., Цибина О.В., Якубайлик Э.К. // Сб. докладов III Межд. конгресса «Цветные металлы – 2011». Красноярск, 6–9 сентября 2011. – Красноярск, 2011. – С. 333–337.
5. Jambor J.L., Dutrizac J.E. // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. – P. 2549–2585.
6. Mathew T., Suzuki K., Nagai Y., Nonaka T., Ikuta Y, Takahashi N., Suzuki N., Shin H. // Chem. Eur. J. 2011. – Vol. 17. – P. 1092–1095.
7. Кулагин В.А. Межвузовский сборник. – Красноярск: КрПИ, 1992. – С. 134–140.
8. Гуревич Ю.Л., Маньков Ю.И., Хлебопрос Р.Г. // Доклады АН. 2013. – Т. 453, № 3. – С. 268–271.
9. Wang H., Yu Y., Sun Y., Chen Q. // NANO: Brief Reports and Reviews. 2011. – Vol. 6, No. 1. – P. 1–17.

МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ПЭДОТ: ПСС

Ф.С. Иванченко[1], А.С. Воронин[1,2],
М.М. Симунин[3], С.В. Хартов[2]
[1]Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: a.voronin1988@mail.ru
[2]Красноярский научный центр СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50.
[3]Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, 5.

Во многих типах современных электронных приложений, таких как: дисплеи, сенсорные панели, полимерные и фотоэлектрохимические ячейки, органические светодиоды и т. п., используются тонкие гибкие прозрачные проводящие пленки [1]. Наиболее распространенным материалом для подобных систем являются прозрачные электроды на основе оксида индия, легированного оловом, (ITO), пленки которого на полимерной подложке обладают сочетанием высокой прозрачности (80–85 %) и низким поверхностным сопротивлением (15–25 Ом/м). Однако бурное развитие технологий, связанных с разработкой и использованием современных электронных приборов, приводит к исчерпанию природных запасов индия и, соответственно, к росту стоимости ITO. Это стимулирует исследования, направленные на поиск и создание новых материалов для прозрачных проводящих пленок. Одним из перспективных материалов подобного типа являются углеродные нанотрубки, пленки которых обладают удовлетворительными оптическими и электрическими параметрами, а также высокой механической и термической стабильностью [2]. В 2013 году российская компания «OCSiAl»[3] запустила уникальную установку синтеза ОУНТ, результатом стало значительное снижение стоимости ОУНТ относительно существующих методов. Новый метод синтеза позволил снизить стоимость грамма ОУНТ с 100–150 до 8–10 $. Разработанная технология позволит осуществить внедрение высококачественных УНТ в качестве модифицирующей добавки в различные области материаловедения.

В настоящей работе предлагается последовательная многоступенчатая методика формирования композитных прозрачных электродов на основе композиции УНТ – ПЭДОТ: ПСС посредством последовательного итерационного формирования слоев spray-методом [4]. Добавка проводящего полимера в пленку УНТ позволяет в значительной степени снизить контактное сопротивление между отдельными нанотрубками, как следствие повысить соотношение прозрачность – поверхностное сопротивление.

Для формирования пленок УНТ использовались нанотрубные чернила «TUBALL INK» производства «OCSiAl» [3]. Чернила представляют собой 0,01 % водный коллоид карбоксилированных УНТ, стабилизированных додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS). Для уменьшения контактных сопротивлений между УНТ использовался 0,3 % водный коллоид ПЭДОТ: ПСС, производства Sigma Aldrich.

Композитные покрытия формировались согласно следующим этапам: Первый – на ПЭТ подложку (S ≈ 10 см^2) при помощи аэрографа распыляется водный коллоид УНТ, в процессе исследования формировались пленки УНТ трех толщин (0,03; 0,06 и 0,09 мл/см^2). Температура подложки 120°С, давление на выходе компрессора 8 атм.; второй – промывка полученных пленок водой с целью удаления следов SDBS, операция позволяет увеличить проводимость пленки в 2–3 раза; третий – допирование пленок в парах азотной кислоты в течение 90 мин, за счет окисления боковой поверхности УНТ происходит прививка функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных) и, как следствие, дырочное допирование пленок. Операция допирования увеличивает проводимость пленок в 6–8 раз [6]; Четвертый – распыления водного коллоида ПЭДОТ: ПСС (концентрация 0,1 мл/см^2). Полимер формирует на поверхности агрегаты и никак не влияет на поверхностное сопротивление пленки; пятый – для активации полимера, пленка обрабатывается концентрированной муравьинной кислотой [5] в течение 10 сек. В результате чего происходит равномерное распределение ПЭДОТ: ПСС по всему объему пленки УНТ, что приводит к уменьшению контактных сопротивлений между нанотрубками. Данная операция позволяет понизить поверхностное сопротивление пленок в 2–4 раза.

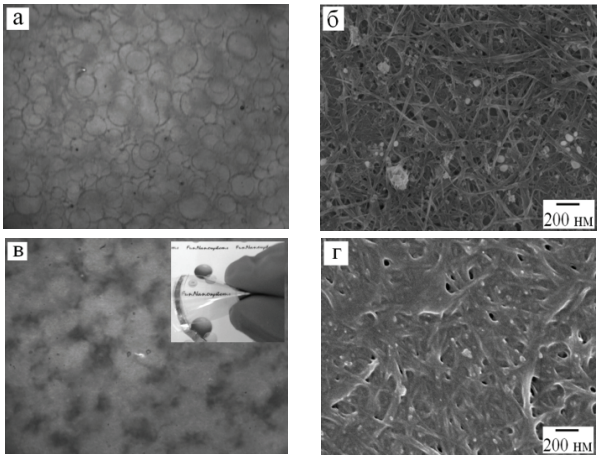


Рис. 1. а, б – макро- и микроструктура пленки УНТ после третьего этапа; в, г – макро- и микроструктура композитной пленки после пятого этапа (на вставке показан внешний вид образца Rs = 89 Ом/м)

На рис. 1 показана морфология пленок на различных технологических этапах.

Методика spray-осаждения формирует пленку УНТ в виде наложенных друг на друга колец, получающихся в результате высыхания капель коллоидного раствора на подложке (рис. 1, *а*). На рис. 2б видно, что пленка УНТ сформирована из пучков нанотрубок диаметром 10–20 нм, каждый пучок состоит из малостенных нанотрубок радиусом 1–1,5 нм. После нанесения и обработки связующего слоя ПЭДОТ: ПСС, пленка приобретает легкий синий оттенок, морфология поверхности сглаживается (рис. 1, *г*).

В рамках модели взаимодействия тонких проводящих пленок (при условии, что толщина пленки меньше длины волны падающего излучения), с электромагнитным излучением видимого диапазона коэффициент оптического пропускания связан с поверхностным сопротивлением пленки следующим соотношением [1]:

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s}\frac{\sigma_{opt}}{\sigma_{dc}}\right)^{-2} = \left(1 + \frac{188.5}{R_s F}\right)^{-2} \quad (1),$$

где Z_0 = 377 Ом – импеданс вакуума. Параметр аппроксимации F часто используется для определения качества прозрачного проводящего покрытия (рис. 2, А). В процессе многоступенчатого формирования композитного покрытия параметр *F* последовательно увеличивается с 4 до 15. Для углеродных нанотрубок максимальное значение коэффициента F достигнуто в работе [4] и составляет 13.

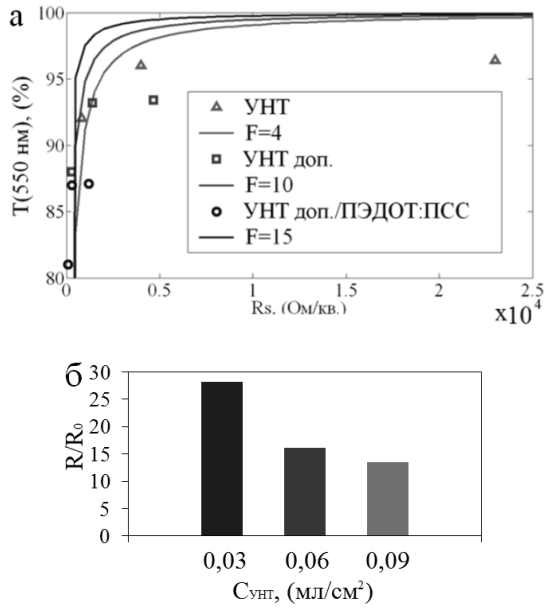


Рис. 2. а – аппроксимированные зависимости прозрачность – проводимость; б – абсолютное уменьшение поверхностного сопротивления для всех образцов

Рис. 2, *б* демонстрирует абсолютное увеличение поверхностной проводимости покрытий на всеет этапах, для покрытия с концентрацией УНТ 0,03 мл/см^2 эта величина составляет 28, в случае более толстых пленок эта цифра снижается до 13 (0,09 мл/см^2). Данный эффект может быть связан с тем, что ПЭДОТ: ПСС в процессе распыления взаимодействует по большей части с поверхностными слоями УНТ, что в случае толстых пленок приводит к ослаблению эффекта модификации.

Для исследования влияния изгибных деформаций на поверхностное сопротивление образец (концентрация УНТ 0,09 мл/см^2) изгибался с различным радиусом кривизны (от 100 мм до 1 мм; рис. 3).

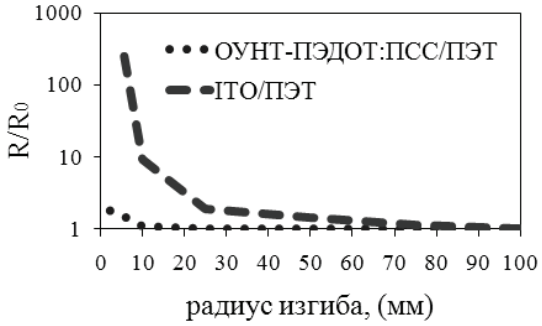


Рис. 3. В лияние деформации при изгибе на поверхностное сопротивление

При изгибе с радиусом кривизны от 100 до 10 мм композитная пленка оставалась стабильной, в то время как тонкая пленка ITO на ПЭТ увеличивала свое сопротивление более чем в 500 раз при радиусе кривизны 10 мм. При дальнейшем изгибе сопротивление пленки начинало плавно расти и при радиусе кривизны 1 мм увеличивалось с 89 до 152 Ом/м, в то время как пленка ITO на ПЭТ полностью теряла проводимость.

В заключение стоит отметить, что реализована методика многоступенчатого синтеза прозрачных электродов на основе композиции УНТ – ПЭДОТ: ПСС. Полученные покрытия характеризуются повышенным соотношением между оптической прозрачностью и поверхностным сопротивлением и высокой стабильностью к механическим деформациям. Важным является тот факт, что методика продемонстрирована на нанотрубках, доступных на рынке в неограниченном объеме, что в значительной степени приближает разработанные покрытия к внедрению.

Литература

1. Hecht D.S., Hu L. B., Irvin G.// Adv. Mater. – 2013. – V. 23. –P. 1482 – 1513.

2. Kaskela A., Nasibulin A.G., Timmermans M.Y., Aitchison B et al. // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – P 4349 – 4355.

3. http://ocsial.com/ru/

4. Scardaci V., Coull R., Coleman J.N. Appl. Phys. Lett. – 2010. – V. 97. – P. 023114.

5. Mengistie D.A., Ibrahem M.A., Wang P.-C., Chu C.–W. //ACS Appl. Mater. Interfaces. –2014. – V. 6. – P. 2292–2299.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСИЙ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Е.Г. Шубенкова, О.А. Федяева
Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, e-mail: shubenkova-e@mail.ru

Благодаря наличию у наночастиц и наноструктур многих уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе [1]. Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки, особенно интересны, т. к. в них наблюдается размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств от линейных размеров наночастиц [2]. Квантовые точки сульфида кадмия из-за своих специфических свойств имеют большое значение как для науки, так и в практическом смысле и используются как метки в биохимии, как материалы для опто- и микроэлектроники, чувствительные элементы газовых сенсоров, эффективные катализаторы. Таким образом, разработка простых и доступных методов синтеза наночастиц заданного размера, а также исследование их оптических свойств является актуальной задачей.

С целью получения такого рода частиц используют методы, в основе которых лежат процессы самоорганизации и ограничения роста частиц, а именно: химическая конденсация, синтез в обращенных мицеллах, коллоидных нанореакторах, в полимерных матрицах и др. [1–3]. Метод химического осаждения из коллоидных растворов широко применяют для синтеза высокодисперсных порошков, а также сплошных и дискретных пленок халькогенидов металлов [4; 5].

Так как реагенты, используемые для синтеза халькогенидов металлов, обычно являются водорастворимыми соединениями, то для синтеза используют обратномицеллярные системы, в которых водная фаза содержится в замкнутом объеме мицеллы и является пространственно ограниченной. Для стабилизации таких систем используют ПАВ различной природы, при этом размер капель эмульсии обычно не превышает 100 нм. Непрерывно протекающие процессы коалесценции и распада капель эмульсии приводят к обмену веществом, содержащимся в каплях и делают возможным проведение реакций между веществами, содержащимся в полярной фазе и образующими труднорастворимое соединение [6]. По сравнению с методом осаждения коллоидных частиц из водного раствора синтез в обратных мицеллах обладает преимуществами, т. к. обеспечивает пространственное ограничение реакционной зоны (водного пула мицелл) и постепенное поступление реагентов через мицеллярную мембрану, что в результате приводит к ограничению роста агрегатов и получению частиц малых размеров, а также стабилизирует систему.

Размер наночастиц в методе мицеллярного синтеза регулируется изменением величины $W = [H_2O]/[ПАВ]$, определяющей диаметр водного пула мицелл, который можно оценить расчетными методами [7; 8]. С увеличением диаметра водного пула получаются частицы большего размера со спектрами поглощения, сдвигающимися в длинноволновую область спектра, что объясняется проявлением квантово-размерного эффекта [9; 10].

Работа посвящена синтезу и исследованию оптических свойств ультрадисперсий сульфида кадмия, полученного методами химической конденсации из водных растворов и контролируемого осаждения в обращенных мицеллах, стабилизированных анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ).

Синтез частиц ультрадисперсий проводили на основе реакции сульфидирования хлорида кадмия в водном растворе. Выбор интервала концентраций осуществлялся на основе результатов определения порога коагуляции оптическим методом.

Для осуществления реакции к водным растворам хлорида кадмия с концентрацией ниже пороговой добавляли соответствующий объем водного раствора сульфида натрия с концентрацией 0,1 моль/л. При сливании водных растворов реагентов получали опалесцирующие растворы желтого цвета, что объясняется образованием коллоидного сульфида кадмия. Растворы солей $CdCl_2$ (C_M = 1,25–10,00 ммоль/л) и Na_2S (C_M = 0,1 моль/л) готовили на бидистиллированной воде.

Обратномицеллярный синтез ультрадисперсий сульфида кадмия проводили в растворах обратных мицелл при комнатной температуре с использованием натриевой соли ди-2-этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (АОТ) и н-гексана в качестве неполярной фазы. В качестве полярной фазы использовали воду, водные растворы хлорида кадмия и сульфида натрия. Микроэмульсии готовили на основе 0,1 М раствора АОТ в н-гексане. При этом к определенному объему раствора АОТ добавляли по каплям воду или водные растворы соответствующих солей в таком количестве, чтобы соотношение $W = [H_2O]/[ПАВ]$ изменялось в интервале от 1 до 15.

Оптические свойства ультрадисперсий сульфида кадмия исследовали методом пропускания в диапазоне длин волн λ от 190 до 1100 нм на спектрометре Specol 1500 в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см.

Спектры пропускания синтезированных образцов сульфида кадмия приведены на рис. 1 и 2. Внешний вид спектров и положение пиков зависят от размера и вида частиц.

Анализ спектров водных дисперсий, полученных методом химической конденсации показал, что наибольшее пропускание имеют образцы, синтезированные из раствора хлорида кадмия с наименьшей концентрацией (рис. 1). Уменьшение концентрации исходных реагентов приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область, что указывает на уменьшение размера час-

тиц. Наличие на кривых точек перегиба свидетельствует о полидисперсном составе полученных ультрадисперсий [4].

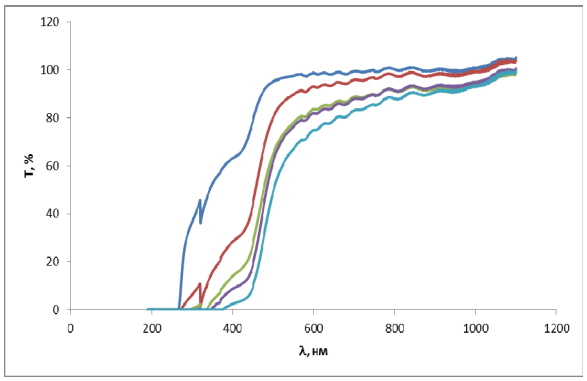


Рис. 1. Спектры пропускания T(λ) водных ультрадисперсий сульфида кадмия при различных концентрациях $CdCl_2$

На рис. 2 представлены спектры образцов обратномицеллярных систем, полученных из раствора хлорида кадмия с концентрацией 5,0 ммоль/л при степени гидратации $W = 1$ и $W = 10$. Приблизительная оценка диаметра водного пула, найденная из формулы $D = 0{,}17 \cdot W$, согласно [7], показала, что его величина при $W = 1$ и $W = 10$ имеет значение 0,2 и 2 нм соответственно.

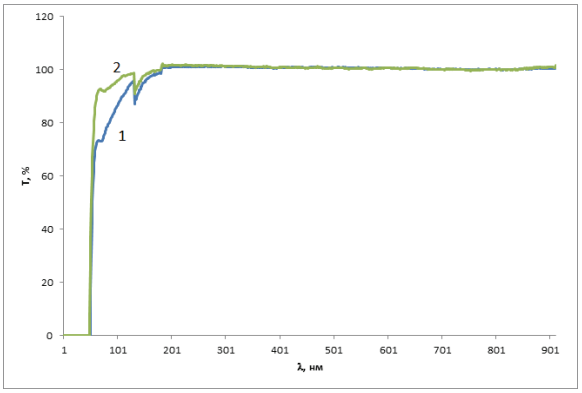


Рис. 2. Спектры пропускания T(λ) обратномицеллярных ультрадисперсий сульфида кадмия: 1 – W = 1; 2 – W = 10

Из сравнительного анализа спектров пропускания синтезированных образцов (рис. 1 и 2) следует, что частицы, синтезированные в обратных мицеллах, имеют значительно меньшие размеры, чем частицы синтезированные методом химической конденсации. Свидетельством этого является значительный сдвиг в коротковолновую область края полосы поглощения в спектрах образцов на рисунке 2 по сравнению с положением края полосы поглощения образцов ультрадисперсий на рис. 1. Это связано с фиксированным объемом водного пула обратных мицелл, ограничивающим рост частиц. Использование особенностей синтеза позволяет регулировать размеры частиц ультрадисперсий.

Таким образом, в работе методами химической конденсации из водных растворов и обратномицеллярного синтеза синтезированы ультрадисперсные частицы сульфида кадмия, обладающие размерным эффектом. Их оптические свойства регулируются условиями синтеза.

Литература

1. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Функциональные наноматериалы / под ред Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
2. Ю. Питер, М. Кордона, Основы физики полупроводников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
3. Ch.P. Poole, F.J. Owens, Introduction in nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken. – New Jersey, 2003. – 327 с.
4. Ремпель А.А., Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–482.
5. Методы получения и анализа неорганических материалов / под ред проф. А.Р. Кауля . – М.: Изд-во МГУ, 2006. – С. 98–129.
6. Pillai V., Kumar P., Hou M.J., Ayyub P., Shah D.O. // Adv. Colloid. Interf Sci. – 1995. – V. 55. – P. 241.
7. Нанобиотехнологии: практикум / под ред. чл.-корр. РАН А.Б. Рубина. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 384 с.
8. Иванова Н.И., Руделев Д.С., Сумм Б.Д., Получение наночастиц сульфида какдмия в обратных микроэмульсионных системах // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 6. – С. 405–407.
9. Sadovnikov S.I., Kozhevnikova N.S., Gusev A.I., Optical properties of nanostructured lead sulfide films with a D03 cubic structure // Semiconductors. – 2011. – № 12. – P. 45.
10. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Preparation of nanocrystalline lead sulfide powder with controlled particles size // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – № 2. – P. 84.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ

Е.Г. Шубенкова
Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11, e-mail: shubenkova-e@mail.ru

Наноэмульсионные системы в настоящее время широко используются в качестве носителей активных компонентов в фармацевтических композициях, [1], а также при производстве пищевых, косметических и ветеринарных продуктов. Благодаря структуре наноэмульсий и в особенности большой площади поверхности поступление терапевтических препаратов в околоклеточное пространство происходит дробно и имитирует межклеточный обмен веществ [2; 3]. Таким образом, частички множественных эмульсий могут рассматриваться как эмульсионная модель живых клеток, что является основанием для отнесения таких продуктов к категории искусственных клеток.

Под наноэмульсиями понимают системы, не проявляющие двойного преломления в лучах поляризованного света, термодинамически стабильные, прозрачные или полупрозрачные, состоящие из чрезвычайно мелких капель с диаметром в интервале от 5 до 200 нм [4; 5]. Для их формирования обычно используют масло, воду, поверхностно-активное вещество или сурфактант и часто вспомогательное поверхностно-активное вещество (ПАВ) с тщательным подбором их оптимального соотношения, а также общего количества компонентов в системе, что зачастую достаточно сложно и трудоемко [6].

Недостатками известных наноэмульсий являются невысокая стойкость при хранении, возможные аллергические реакции, а также высокая стоимость и необходимость строгого контроля вследствие использования сырья синтетического происхождения [7; 8].

Целью настоящих исследований является получение натуральных наноэмульсионных композиций типа «вода в масле» на основе масляных и водных экстрактов сырья растительного происхождения и исследование их стабильности.

Частицы наноэмульсий, полученных в работе, представляют собой полую сферу, образованную двухслойной липидной оболочкой, содержащей внешний и внутренний гидрофильные слои, между которыми расположена гидрофобная область двухслойной липидной оболочки, полярно заряженные молекулы которой располагаются на поверхностях внешнего и внутреннего гидрофильных слоев, причем двухслойная липидная оболочка содержит в качестве внешнего и внутреннего гидрофильных слоев водный экстракт растительного сырья, а гидрофобной областью служит масляный экстракт растительного сырья.

Для получения водных и масляных экстрактов растительного сырья в данной работе в качестве экстрагента использовали двухфазную систему растворителей (водо-спиртовая смесь / масло), что позволяет за один технологический цикл получить сразу водно-спиртовое и масляное извлечения. Между водо-спиртовой и масляной фазами происходит процесс массопередачи, приводящий к перераспределению гидро- и липофильных соединений между фазами в соответствии с коэффициентами распределения. При этом преимущественно гидрофильные вещества остаются в водо-спиртовой фазе, а липофильные переходят в масляную [9].

Известно, что наноэмульсии образуются при использовании высокоэнергетических методов (механическое диспергирование, диспергирование под действием ультразвука, гомогенизация под давлением) и низкоэнергетических методов (спонтанное эмульгирование, инверсия фаз при изменении температуры или состава) [6].

Для получения эмульсионных препаратов в данной работе проводили диспергирование водно-спиртового и масляного экстрактов БАВ под действием ультразвука. При этом масляный экстракт растительного сырья перемешивали с помощью гомогенизатора с поверхностно-активным веществом до получения гомогенного раствора. Водо-спиртовый экстракт и полученный на основе масляного экстракта гомогенный раствор смешивали друг с другом с помощью гомогенизатора до образования однородной эмульсии и далее проводили озвучание на ультразвуковом диспергаторе [10].

В качестве поверхностно-активного вещества в данной работе использовали органические спирты, а именно изопропиловый спирт, и фосфолипиды лецитиновой группы.

Полученные наноэмульсии также могут содержать другие биологически совместимые соединения, не оказывающие влияния на устойчивость наноэмульсии и повышающие эффективность ее применения [11].

По результатам микроскопических исследований установлено, что частицы эмульсий имеют размер в пределах от 70 до 250 нм.

Стабильность наноэмульсий изучали в условиях ускоренного хранения при температуре 40 °С. Методы ускоренного хранения (ускоренного старения) позволяют за 15–115 дней при 40–70 °С установить сроки хранения, которые, как правило, совпадают с результатами, полученными при хранении при комнатной температуре в течение 3–5 лет. Оценку стабильности в данном методе осуществляют, исследуя физические и химические изменения наноэмульсий (качество наноэмульсий).

В данной работе при исследовании стабильности наноэмульсий качество препарата в процессе хранения оценивали спектрофотометрическим методом по изменению светопоглощения эмульсий с течением времени [12] (рисунок).

Определение светопоглощения проводили на спектрофотометре ПЭ-5300В (Россия) при длине волны 660 нм.

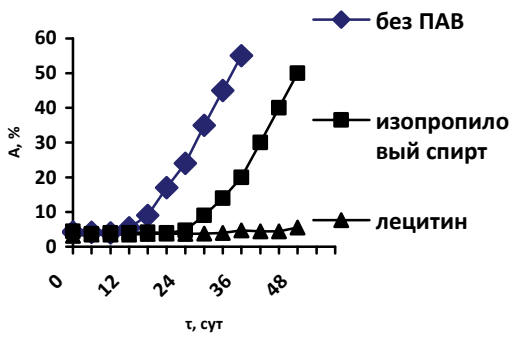


Рис. Зависимости светопоглощения образцов ультрадисперсных эмульсионных систем от времени хранения при 40 °С

Таким образом, наилучшие результаты в плане стабильности эмульсий были достигнуты с применением в качестве поверхностно-активного вещества лецитина и составляют более 60 суток в условиях ускоренного хранения.

Срок годности (С) при температуре хранения (Тхр) связан с экспериментальным сроком годности (Сэ) при температуре экспериментального хранения (Тэ) зависимостью

$$C = K \cdot C_Э,$$

где К – коэффициент соответствия:

$$K = A\frac{T_Э - T_{XP}}{10}.$$

Исходя из правила Вант-Гоффа, температурный коэффициент скорости химической реакции (А) при увеличении температуры на 0 °С принят равным А = 2.

Согласно проведенным исследованиям стабильность наноэмульсии с содержанием лецитина при температуре хранения 24°С соответствует 6,5 месяцам, а при температуре хранения 4 °С соответствует 14,5 месяцам.

В результате разработаны и предложены методики получения биологически активных экстрактов и натуральных эмульсионных препаратов на их основе, использование которых для производства продукции косметической, фармацевтической, ветеринарной и пищевой промышленности позволит повысить биодоступность биологически активных веществ, извлекаемых из лекарственного растительного сырья. Полученные ультрадисперсные эмульсионные системы содержат только натуральные компоненты, обогащены биологически активными веществами, биологически совместимы и обладают достаточной стабильностью.

Литература

1. Пальцев М.А., Нанотехнологии в клинической медицине и фармации // Терапевт.– 2009. – № 4. – С. 20–26.

2. Ravi T. P. U., Padma T., Nanoemulsions for Drug Delivery through Different Routes // Research in Biotechnology. – 2011. – Vol. 2, № 3. – P. 1–13.

3. Anton N., Vandamme T., The Universality of Low-Energy Nano-Emulsification // International Journal Pharmaceutics. – 2009. – Vol. 377, № 1–2. – P. 142–147.

4. Shafiq S, Shakeel F, Talegaonkar S, Ahmed F.J., Khar R.K., Mushir A., Development and bioavailability assessment of ramipril nanoemulsion formulation // Eur J Pharm Biopharm. – 2007. – Vol. 66. – P. 227–43.

5. Tadros T.F., Becher P., Encyclopedia of Emulsion Technology, Marcel Dekker. – New York, 1983. – P. 129–285.

6. Королева М. Ю. , Юртов Е. В. , Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Усп. хим. – 2012. – Т. 81, № 1. – P. 21–43.

7. Mitchell D.J., Ninham B.W., Micelles, vesicles and microemulsions // J Chem Soc Faraday Trans. II. – 1981. – Vol. 77. – P. 601–629.

8. Tenjarla S.N., Microemulsions: An overview and pharmaceutical applications // Critical Reviews TM in Therapeutic Drug Carrier Systems. – 1999. – Vol. 16. – P. 461–521.

9. Shubenkova E.G., Chzhu O.P., Proc. of the 2nd Int. Academic Conf. «Applied and Fundamental Studies» (St. Louis, USA March 8–10, 2013), St. Louis, USA, 2013.

10. А.с. 2535022 РФ; Бюл. изобрет., 2014, 34.

11. Amir Hossein Saberi, Yuan Fang, David Julian McClements, Fabrication of Vitamin E-enriched Nanoemulsions: Factors Affecting Particle Size using Spontaneous Emulsification // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 391. – P. 95–102.

12. Стрекалова О.С. Дис. … канд. биол. наук, Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича РАМН. – М., 2010. – 117 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ГИДРОЗОЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ МЕТОДОМ ДТА – ТГА

А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, В.Н. Беляев
Бийский технологический институт (филиал) Алтайского технического университета им. И.И. Ползунова, , 650305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail:val@bti.secna.ru

Введение

Детонационные наноалмазы (ДНА) характеризуются размером частиц 4 нм и площадью удельной поверхности 300 м^2/г [1]. Первые исследования природы этих гидрозолей показали их кластерную природу [2]. После изменения состава поверхностных групп в результате глубокой очистки, или модификации были получены устойчивые алмазные гели [3]. Исследования оптических свойств гидрозолей ДНА показало их структурную неоднородность [4].

Целью настоящей работы является исследование состава гидрозолей ДНА в процессе дегидратации при скоростях нагревания от 0,2 до 10 град/мин.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят образец гидрозоля с массовой долей ДНА 23 %, предоставленный НПО «Алтай» (г. Бийск).

Образец водной суспензии марки УДА-В был получен путем реализации технологии очистки ОАО «ФНПЦ «Алтай», заключающейся в кислотной и щелочной обработки алмазоуглеродного порошка детонационного синтеза.

Показатели образца ДНА приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства образца ДНА

Свойства	Значение	Метод измерения
Размер первичных частиц, нм	4–6	Рентгенофазовый анализ
Размер агрегатов, нм	10–1500	Микроскопия
Плотность, г/см^3	3,0±0,1	Пикнометрия
Удельная поверхность, м^2/г	260±30	Метод БЭТ
Массовая доля алмазной фазы, %, не менее	95,0	Химический анализ
Массовая доля несгораемых примесей в твердой фазе, %, не более	5,0	Метод сжигания
Химические примеси	O,N,H	Элементный анализ

Исследование дегидратации гидрозоля ДНА проводилось методом ДТА/ТГА на термоанализаторе Шимадзу-60 (Shimadzu, Япония) в атмосфере азота со скоростями нагрева 0,2; 0,5; 2,0 и 10 град/мин в диапазоне температур от 20 до 120 °С до постоянной массы – до завершения процесса дегидратации.

Кривые ДТА и ТГА дегидратации гидрозолей при различных скоростях нагревания представлены на рис. 1.

Из представленных данных следует, что при скорости нагревания 0,2 град/мин процесс дегидратации завершается при 42 °С через пять стадий, при 0,5 град/мин – 52 °С через три стадии, 2 град/мин – 86 °С через три стадии, а 10 град/мин – при – 120 °С через одну стадию.

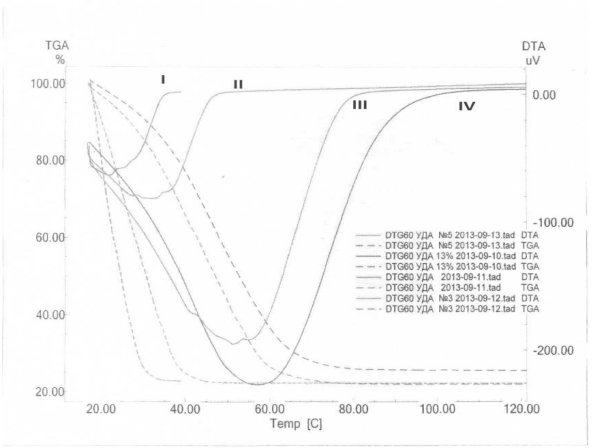


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГА гидрозолей ДНА при различных скоростях нагревания град/мин: I – 0,2; II – 0,5; III – 2; IV – 10 град/мин

Данные о полноте дегидратации гидрозолей ДНА представлены в таблице 2.

Таблица 2

Полнота дегидратации в условиях опыта

Скорость нагревания, град/мин	Конечная температура нагревания для расчетов, °С	Потеря массы (воды), %
0,2	39	77,2
0,5	52	76,5
2,0	87	78,0
10,0	87	75,5
Среднее значение		76,8±0,8

Исходя из представленных данных, условную формулу образца гидрозоля ДНА, участвующего в процессе дегидратации, можно представить как $C(H_2O)_{2,2}$.

Данные о стадийности процесса дегидратации при различных скоростях нагревания представлены ниже.

Скорость нагревания 0,2 град/мин

Результирующая кривая ДТА представляет собой суперпозицию пяти эндотермических пиков. Из них три пика с максимумами при 22,53 °С, 25,65 °С и 27,47 °С четко прослеживаются на кривой, и еще

два менее различимых находятся в между первым и вторым пиком в диапазоне от 23 до 25 °С.

Кривая ДТА/ТГА представлена на рис. 2.

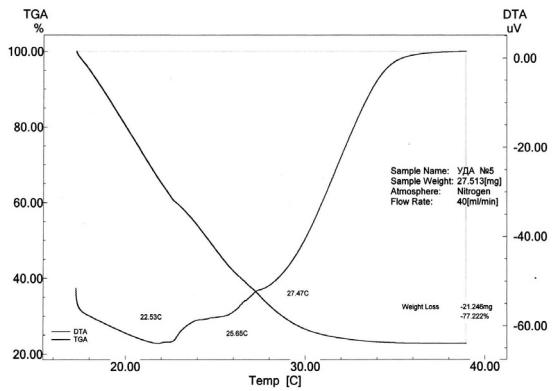


Рис. 2. Кривая ДТА/ТГА дегидратации ДНА при скорости нагревания 0,2 град/мин

Скорость нагревания 0,5 град/мин

Результирующая кривая представляет собой суперпозицию двух эндоэффектов с максимумом в области 32 °С. (одного узкого в области 28–34 °С) и второго (широкого) в области 20–52 °С.

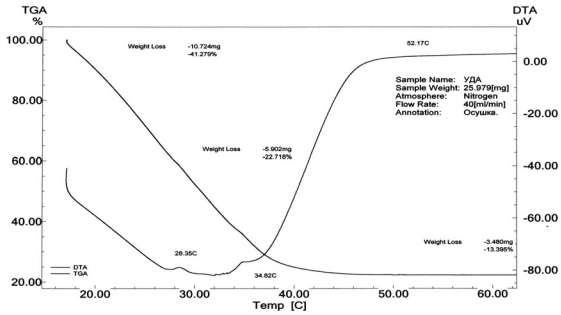


Рис. 3. Кривая ДТА/ТГА дегидратации ДНА при скорости нагревания 0,5 град/мин

Анализ кривой ТГА позволяет предположить, что при протекании широкого эндоэффекта теряется 41,28 + 13,40 = 54,68 % воды, а узкого – 22, 78 %.

Результирующая кривая ДТА представляет собой суперпозицию трех эндотермических пиков с максимумами при 28 °С, 32 °С и 37 °С.

Стадийность дегидратации подтверждаются и данными ТГА:

Температурный диапазон, °С	Потеря массы, %
20–28	41,3
28–32	22,7
32–52	13,4

Скорость нагревания 2 град/мин

Кривая ДТА/ТГА представлена на рис. 4.

Результирующая кривая ДТА представляет собой суперпозицию трех эндотермических пиков с максимумами при 41,2 °С, 51,2 °С и 54 °С.

Стадийность дегидратации подтверждаются и данными ТГА:

Температурный диапазон, °С	Потеря массы, %
20,0–41,2	36,8
41,2–53,1	25,9
53,1–86	15,3

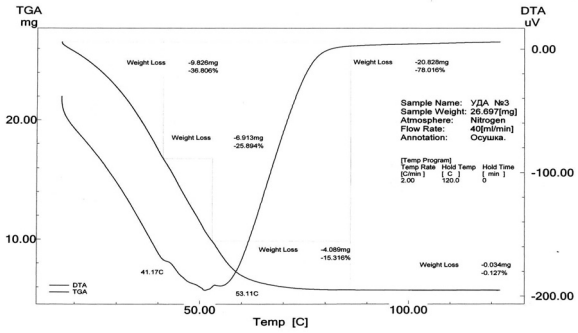


Рис. 4. Кривая ДТА/ТГА дегидратации ДНА при скорости нагревания 2 град/мин

Эти данные близки с данными предшествующего опыта**.**

Скорость нагревания 10 град/мин

Кривая ДТА/ТГА представлена на рис. 5.

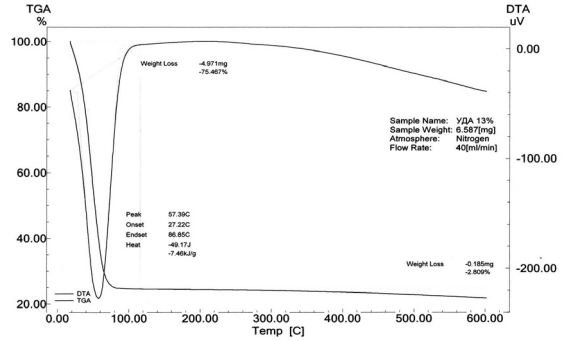


Рис. 5. Кривая ДТА/ТГА дегидратации ДНА при скорости нагревания 10 град/мин

В отличие от предшествующих вариантов дегидратация протекает в одну стадию с максимумом при 57,4 °С с тепловым эффектом – 7,46 кДж/г.

Обсуждение результатов

Представленные данные указывают на сложный характер взаимодействия гидрофильной поверхности ДНА с водой. Наличие нескольких состояний гидрозолей может быть связано с составом поверхностных групп ДНА, которые могут определять характер взаимодействия и агрегации. Поскольку гидрозоли ДНА неустойчивы, то необходимо исследовать их изменения в процессе старения на возможность процессов синерезиса. Для этих целей можно будет использовать и методы термического анализа.

Вывод

При скоростях нагревания 0,2–2,0 град/мин в гидрозоли детонационных наноалмазов обнаруживается не менее пяти видов гидрозолей, которые паралельно участвуют в процессе дегидратации.

Литература

1. Vereschagin A.L., Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis / A.L. Vereschagin, G.V. Sakovich, V.F. Komarov, E.A. Petrov // Diamond and related materials. – 1994. – Т. 3. – № 1–2. С. 160–162.

2. Сакович Г.В. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ / Г.В. Сакович, В.Д. Губаревич, Ф.З. Бадаев, П.М. Брыляков, О.А. Беседина // Доклады Академии наук. – 1990. – Т. 310, № 2. – С. 402.

3. M. Ozawa, M. Inakuma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krueger, E. Osawa / Preparation and behaviour of brownish clear nanodiamond colloids // Adv. Mater. – 2007. – 19. – P. 1201–1206.

4. Алексенский А.Е. Оптические свойства гидрозолей детонационных наноалмазов/ А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, С.В. Коняхин, К.В. Рейх, Л.В. Шаронова, Е.Д. Эйдельман // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, вып. 3. – С. 541–548.

Раздел 5
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ НАНОПОРОШКИ В МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ ЗОЛОТОМ ИЛИ ОКСИДАМИ МАРГАНЦА

Г.Ю. Сименюк[1], Ю.А. Захаров[1,2], А.В. Пузынин[1], Т.С. Манина[1,3], А.В. Самаров[1], В.М. Пугачев[2], В.Г. Додонов[2], А.П. Козлов[1], З.Р. Исмагилов[1,4]

[1] Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18, e-mail: galina-simenyuk@yandex.ru

[2] Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

[3] Кемеровский научный центр, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18

[4] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

Наноструктурированные композиты (нанокомпозиты) на основе пористых углеродных матриц представляют интерес в качестве перспективных материалов в производстве сенсоров, электродов суперконденсаторов, катализаторов, в том числе в электрокатализе [1–4]. Основной проблемой является создание пространственно регулярно сформированных нанокомпозитов, обладающих высокими удельной поверхностью и пористостью, декорированных ультратонкими слоями наполнителя. Не менее важным является упрощение технологии получения, снижение себестоимости продукции; возможность контролируемого получения и изменения размера, формы и фазового состава наночастиц наполнителя; увеличение доступности активной поверхности частиц наполнителя для растворов электролитов или реагирующих компонент. Решение этих проблем позволит достичь высоких функциональных характеристик, в том числе каталитической активности и электрохимической емкости.

В настоящем сообщении приведены результаты по получению золото- и марганецсодержащих нанокомпозитов восстановлением растворов солей соответствующих металлов в порах и на внешней поверхности пористых углеродных материалов (ПУМ). В качестве ПУМ использовали Карбонизат ($S_{уд}$ 1 100–1 300 м^2/г), Кемерит ($S_{уд}$ 1 800–2 000 м^2/г), разработанные в ИУХМ СО РАН [5; 6].

Золотоуглероднннные нанокомпозиты получали восстановлением растворов $HAuCl_4$ углеродными материалами без введения других восстанавливающих веществ. Марганецсодержащие композиты получали восстановлением растворов $KMnO_4$ углеродными материалами. Полученные нанокомпозиты исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции (ПРД), малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР), низкотемпературной сорбтометрии азота, циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Подробные описания методик получения, расчетов и результатов исследования нанокомпозитов представлены в работах [7–10].

I. Изучение нанокомпозитов методом порошковой рентгеновской дифракции

На рис. 1 и 2 представлены типичные дифрактограммы нанокомпозитов Au/C и Mn_xO_y/C. Дифрактограммы регистрировали с использованием рентгеновского дифрактометра ДИФРЕЙ 401 (железное характеристическое излучение). Средние размеры нанокристаллитов золота оценивали по формуле Селякова–Шеррера.

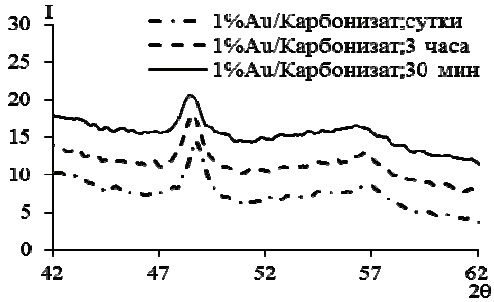


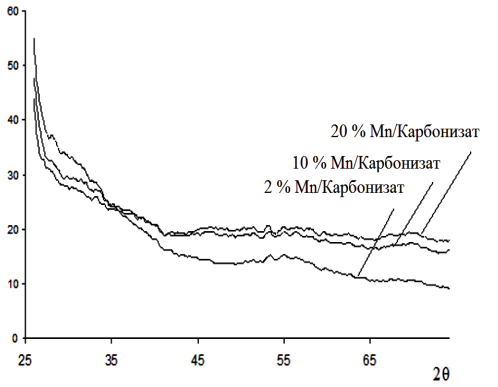
Рис. 1. Дифрактограммы нанокомпозитов Au/C на основе углеродной матрицы Карбонизат в зависимости от времени пропитки

Видно, что практически полное восстановление $HAuCl_4$ матрицей Карбонизат происходит через 3 часа, так как дифрактограммы, полученные через 3 часа и сутки, практически идентичны.

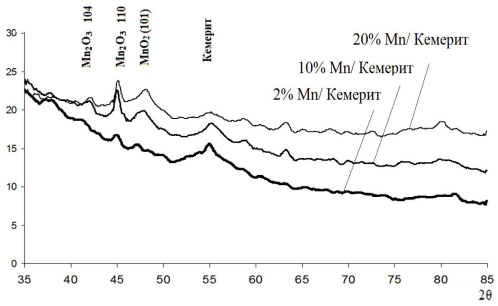
Ранее [7; 10] при изучении нанокомпозитов методом ПРД было показано, что при восстановлении $HAuCl_4$ углеродными матрицами Карбонизат и Кемерит формируются наноразмерные анизометричные (плоские) Au-нанокристаллиты с преимущественным ростом в направлении (111) (особенно при низких концентрациях золота 0,2–1 мас. % на ПУМ Карбонизат), что подтверждает возможность образования квазипленочных структур, декорирующих поверхность матриц. Размеры кристаллитов в направлении (111) составили 15–45 нм, в направлении (200) 5–30 нм, в зависимости от содержания золота, концентрации $HAuCl_4$ и вида используемой матрицы.

В нанокомпозитах Mn_xO_y/Карбонизизат при низких концентрациях марганца (до 10 %) образуются оксиды марганца в рентгеноаморфном состоянии, что может быть обусловлено присутствием соединений марганца в различных степенях окисления и фазовых состояниях, а также высокой дисперсностью частиц (до 1–5 нм). Например, диоксид марганца, как известно, имеет различные кристаллографические решетки: тетрагональную (пиролюзит, полианит), гексагональную (ахтенскит), орторомбическую (рамсделлит) и др. Оксид марганца (III), образующийся в некоторых случаях при восстановлении углеродными материалами, также имеет несколько типов решетки.

При более высоких концентрациях марганца в композитах на основе матрицы Кемерит на дифрактограммах появляются пики, которые, согласно рентгенографическим базам данных, можно отнести к оксидам трех- и четырех валентного марганца. Однако по указанным выше причинам на основании полученных данных определить точное соотношение фаз и размеры областей когерентного рассеяния оказывается невозможным.



а



б

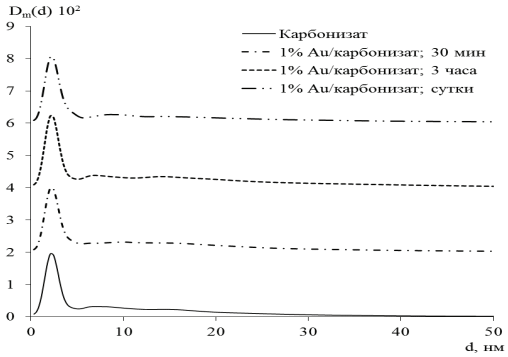
Рис. 2. Дифрактограммы нанокомпозитов Mn_xO_y/C на основе углеродных матриц: а) Карбонизат; б) Кемерит

II. Анализ надатомной структуры нанокомпозитов методом МУРР

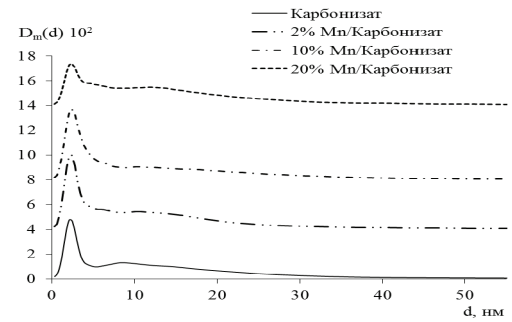
На рис. 3 представлены разностные функции распределения неоднородностей в нанокомпозитах по размерам, полученные вычитанием (по модулю) функций распределения неоднородностей в матрице из функций распределения неоднородностей по размерам в композитах. Функции распределения неоднородностей по размерам рассчитывали по экспериментальным спектрам МУРР в приближении однородных сфер [11]. Неоднородности – это наночастицы золота, оксидов марганца и углерода, а также поры углеродного материала.

Наиболее подробно обсуждение данных МУРР и их сопоставление с параметрами пористой структуры нанокомпозитов приведено в работах [7–10].

При увеличении содержания наполнителя наблюдается перераспределение максимумов функций распределения неоднородностей по размерам с постепенным сдвигом в область более крупных размеров частиц, что обусловлено образованием крупных кристаллитов наполнителя, размеры которых превышают размеры пор матриц. В результате наряду с декорированием внешней поверхности и поверхности доступных пор матриц ультратонкими островковыми квазипленками наполнителя (золото, оксиды марганца), происходит нежелательный процесс блокировки пор крупными частицами наполнителя, что приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор нанокомпозитов.



а



б

Рис. 3. Функции распределения неоднородностей по размерам в нанокомпозитах Au/C (а) и MnxOy/C (б) на основе углеродной матрицы Карбонизат

III. Изучение нанокомпозитных электродов методом циклической вольтамперометрии

Ранее нами были исследованы различные золотосодержащие композитные электроды на основе пористых углеродных материалов Кемерит, Карбонизат с различным содержанием золота в тестовой ячейке суперкондесаторов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Установлено, что во всех случаях наиболее высокая емкость наблюдается для асимметричных ячеек при содержании золота 1 мас. % [8; 9]. При уменьшении содержания золота емкость электродных материалов близка к емкости исходных матриц, при увеличении содержания золота емкость электродов постепенно уменьшается, так как потери емкости вследствие уменьшения удельной поверхности и объема пор вносят больший вклад, чем уменьшение внутреннего сопротивления за счет декорирования поверхности наночастицами золота. На рис. 4 приведены кривые ЦВА симметричных и асимметричных лабораторных тестовых ячеек суперконденсаторов с композитными электродами Au/Кемерит, показавшие максимальную емкость.

Характер вольтамперных зависимостей указывает на протекание электрохимических реакций, скорее всего функциональных групп углеродной матрицы (карбоксильных, фенольных, карбонильных и др.).

В результате форма кривых не прямоугольная и имеет слабо выраженные максимумы.

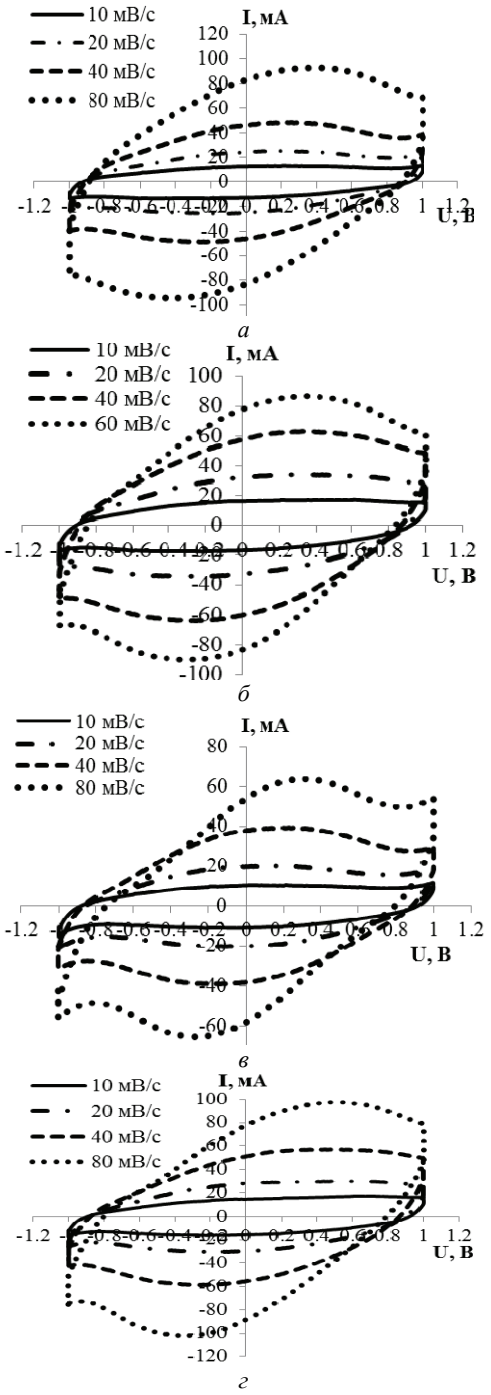


Рис. 4. Кривые ЦВА нанокомпозитов 1% Au/Кемерит (а) симметричная ячейка; б) асимметричная ячейка); 5% Au/Кемерит (в) симметричная ячейка; г) асимметричная ячейка)

На рис. 5 представлены зависимости емкости композитных электродов 1 % Au/Кемерит; 5 % Au/Кемерит от процентного содержания золота и скорости сканирования потенциала в потенциальном окне от – 1В до + 1 В. Для сравнения приведены данные по емкости электрода на основе исходной матрицы Кемерит. Видно, что емкости композитных электродов выше емкости электродов на основе исходной матрицы. Однако при увеличении содержания золота от 1 до 5 мас. % в композите наблюдается значительное уменьшение емкости, обусловленное, скорее всего, блокировкой пор наночастицами золота, а следовательно снижением удельной поверхности.

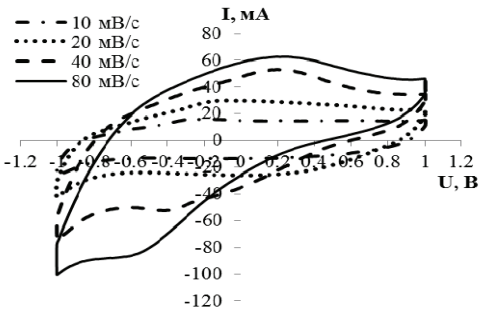
Рис. 5. Зависимости емкости композитных электродов от скорости сканирования потенциала и содержания золота в композите

Видно, что для нанокомпозитного электрода, содержащего 1 % золота в асимметричной ячейке при скорости сканирования 10 мВ/с наблюдается наиболее высокая емкость 1000 Ф/г; при увеличении скорости сканирования емкость падает вследствие диффузионных затруднений для ионов электролитов в порах и невысокой скорости электрохимических реакций функциональных групп углерода.

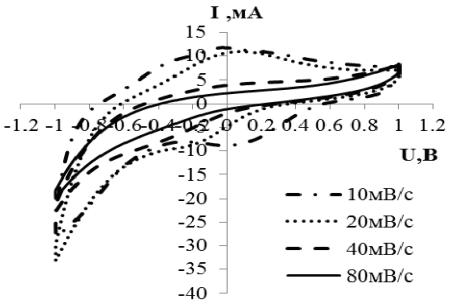
На рис. 6 представлены кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) нанокомпозитных материалов на основе матрицы Кемерит, наполненной оксидами марганца. Очевидно, что с увеличением содержания оксидов марганца площади, ограниченные кривыми ЦВА, существенно уменьшаются, что приводит к снижению емкости. Это обусловлено тем, что при высоких содержаниях марганца образуются крупные частицы оксидов марганца, обладающие низкой активностью в электрохимических фарадеевских процессах, а также происходит значительное уменьшение удельной поверхности нанокомпозита. При содержании оксида марганца 60 % удельная поверхность композита практически в 20 раз меньше, чем у исходной матрицы. При содержании оксида марганца 2 % наблюдается увеличение емкости композитного электрода по сравнению с емкостью исходной матрицы Кемерит в 1,9 раза [9].

Таким образом, в работе обобщены данные по получению наноструктурированных композитов на основе пористых углеродных материалов, наполненных золотом и оксидами марганца. Основное внимание уделялось изучению восстановительной способности матрицы к ионам металлов. Перспективность восстановления матрицей в упрощении процесса вследствие уменьшения количества стадий и возможности образования тончайших пленочных структур наполнителя, декорирующих поверхность матриц. Для большинства исследованных образцов наблюдается увеличение емкости асимметричных ячеек суперконденсаторов с композитным электродом на 5–35 % по сравнению с емкостью симметричных ячеек на основе исходных углеродных матриц. При этом рассчитанные удельные емкости

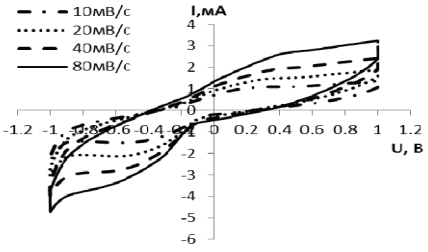
композитных электродов в предположении, что ячейка суперконденсатора – это два конденсатора (композитный электрод и противоэлектрод), соединенные последовательно, в 1,2–2,5 раза выше емкости электродов на основе исходных матриц.



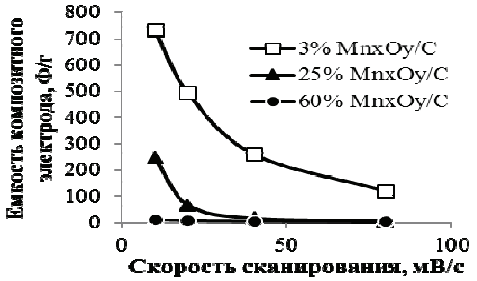
а



б



в



г

Рис. 5. Кривые ЦВА асимметричных ячеек на основе композитных электродов Mn_xO_y/Кемерит: а) 3 % Mn_xO_y; б) 25 % Mn_xO_y; в) 60 % Mn_xO_y; г) зависимости емкости полученных электродов от скорости сканирования потенциала и содержания оксидов марганца в композите

Установлено, что наиболее высокая емкость электродов на основе золото-углеродных наноструктурированных композитов (около 1 000 Ф/г) наблюдается при восстановлении растворов $HAuCl_4$ углеродной матрицей Кемерит, при содержании золота 1 % [9]. Наблюдаемый при малых концентрациях эффект значительного увеличения емкости обусловлен образованием тончайших слоев золота на поверхности углеродного материала и позволяет значительно экономить золото. Увеличение емкости электродных материалов при декорировании поверхности углеродных материалов наночастицами золота обусловлено увеличением электропроводности, а следовательно, уменьшением внутреннего сопротивления ячейки и более высокой работой выхода электрона для золота.

Показано, что для композитов на основе оксида марганца наиболее высокая емкость также достигается при низких концентрациях оксида марганца, так как образующиеся рентгеноаморфные Mn_xO_y вследствие высокой дисперсности обладают высокой реакционной способностью в фарадеевских электрохимических процессах и меньше блокируют поры. В результате наблюдается синергетический эффект объединения высокой емкости двойного электрического слоя матрицы Кемерит вследствие высоких удельной поверхности и мезопористости, а также псевдоемкости Mn_xO_y.

Предложенные материалы вследствие высокой емкости мягких условий получения и использования дешевых углеродных матриц весьма перспективны для практического применения в качестве композитных электродов суперконденсаторов для низковольтной электроники.

Работа выполнена в рамках проекта программы Президиума РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования КемНЦ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10043).

Литература

1. Podyacheva O.Yu., Stadnichenko A.N., Yashnik S.A. etc. // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – V. 35. – P. 960–969.

2. Scott C.L., Pumera M. // Electroanalysis. – 2011. – V. 23. – P. 858–861.

3. Metz K.M., Colavita P.E., Tse K.-Y. etc. // Journal of Power Sources. – 2012. – V. 198. – P. 393 –401

4. Jafta C.J., Nkosi F., le Roux L. etc. // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 110. – P. 228–233.

5. Манина Т.С., Федорова Н.И., Семенова С.А., Исмагилов З.Р. // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 43–46.

6. Барнаков Ч.Н. Синтез нанопористых углеродных материалов из модифицированного углеродного сырья и исследование их физико-химических свойств: автореф. дис. … д-ра хим. наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. – Кемерово, 2012. – 42 с.

7. Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Павелко Н.В. и др. // Вестник КемГУ. – 2013. – № 4-1 (56). – С. 217–225.

8. Сименюк Г.Ю., Павелко Н.В., Пузынин А.В. и др. // Вестник КемГУ. – 2014. – № 3–3 (59). – С. 242–245.

9. Simenyuk G.Yu., Zakharov Yu.A., Pavelko N.V. etc. // Catalysis Today. – 2015. – V. 249. – P. 220–227.

10. Захаров Ю.А., Сименюк Г.Ю., Пугачев В.М. и др. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 5–6. – С. 51–61.

11. Dodonov V.G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // Z. Kristallogr. Supplied issue. – 1991. – V. 4. – P. 102.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ

[1]П.О. Суходаев, [1]В.Е. Редькин, [2]Т.А. Богданова, [3]В.А. Кузнецов, [1]В.А. Зимеров
[1]Сибирский федеральный университет, 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 28, e-mail: suhodaev7@mail.ru
[2] ООО «КиК», г. Красноярск, e-mail:bat@kandk.ru
[3]ООО «Наномодифицированные металлы и сплавы», г. Новосибирск, e-mail: sibcvetlit@rambler.ru

Одним из перспективных направлений в материаловедении является модифицирование металлов и сплавов керамическими частицами, а также получение дисперсноупрочненных композиционных материалов с металлической матрицей. Многочисленные эксперименты [1; 2; 3] показали, что такие материалы могут обладать значительно повышенными механическими свойствами, которые превосходят свойства металлов, модифицированных с помощью стандартных способов легирования и термообработки. Особенно эффекты упрочнения проявляются при использовании в качестве добавок наночастиц [2].

Существует очень большое число способов получения металлических изделий. Приспособить технологии наномодифицирования к каждому из них – значительная проблема. Для порошковой металлургии метод получения изделий, упрочненных наночастицами, достаточно отработан (включает в себя совместное перемешивание порошков исходного материала и наноразмерных порошков-упрочнителей в шаровых мельницах, последующее прессование и спекание). При получении деталей литьем остаются не до конца решенными проблемы агрегации частиц в исходном виде и в расплаве; и плохого смачивания их матрицей [2].

При попадании в расплав исходных наночастиц они будут участвовать в броуновском движении и образовывать агрегаты при случайных сближениях и столкновениях, стремясь минимизировать высокую удельную поверхностную энергию. Образование агрегатов происходит из-за действия сил Ван-дер-Ваальса, которые с хорошим приближением описываются потенциалом Леннард–Джонса. При плохом смачивании расплавом частицы будут притягиваться так же под действием капиллярных сил (рис. 1). Образование агрегатов и плохое смачивание приводят к неравномерному распределению модификаторов в металле и отслоению их от матрицы, что в конечном счете значительно снижает эффект модифицирования или даже ухудшает механические свойства металла.

Чтобы преодолеть вышеуказанные проблемы, литые металлические нанокомпозиты получают в основном двумя способами: внешними физическими воздействиями на расплав (чаще всего ультразвук и электромагнитные поля) и с помощью предварительной обработки нанопорошков для введения в расплавленный металл [1; 2; 3].

Целью данной работы было получить литые композиционные материалы, упрочненные углеродными нанодобавками. Углеродные наноматериалы, такие как нанотрубки, наноалмазы, нанографиты, фуллерены обладают комплексом физико-химических свойств, которые делают их перспективными модификаторами многих металлов. Высокая прочность углеродных наноматериалов позволяет им эффективно препятствовать движению дислокаций в матрице (механизм упрочнения Орована).

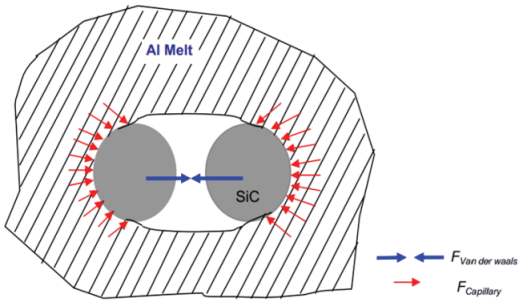


Рис. 1. Взаимодействие частиц в металлических расплавах

В качестве модифицирующей добавки были выбраны технический углерод, алмазографитовый и алмазный порошки детонационного синтеза [4]. Данные углеродные наноматериалы обладают высокой дисперсностью, могут производиться в больших количествах и пригодны для массового применения. На рис. 2 представлено распределение по размерам наноалмазов детонационного синтеза, полученное с помощью дисковой центрифуги CPS [5]. Пик распределения, как видно из рисунка, соответствует размеру частиц 8 нм.

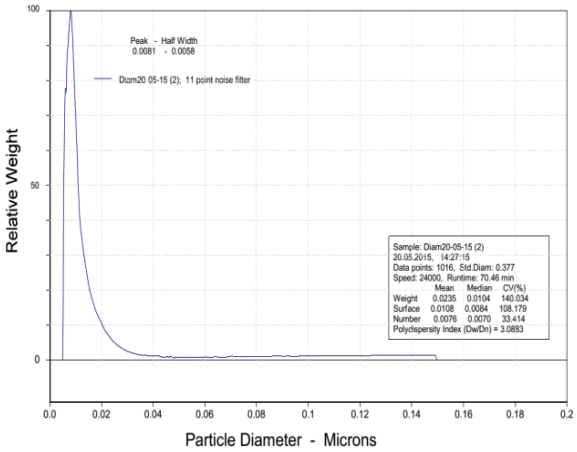


Рис. 2. Распределение по размерам детонационных наноалмазов

В качестве базового металла был выбран алюминий, так как он широко распространен в различных отраслях промышленности обладает высокой удельной прочностью и хорошей электропроводностью.

Образцы получали с помощью литья в землю и в кокиль. Использовался технически чистый алюминий марки А7 и сплав с кремнием - АК12. Модификатор изготавливался в виде спрессованной таблетки из смеси обработанных в шаровой мельнице нанопорошков с порошком меди марки ПМС-1. Затем он помещался в специально сконструированную литейную, форму, обеспечивающую усвоение расплавом модификатора непосредственно во время заливки [1].

Медь была выбрана как пластичный, активный и непирофорный материал, способный эффективно образовывать покрытия на керамике. После некоторой выдержки и растворения медного порошка в алюминии расплав механически перемешивался для равномерного распределения частиц и заливался в формы. Температура разливки составляла 780 ^{o}C и 720 ^{o}C для сплава А7 и АК12 соответственно. Из отлитых заготовок вырезали образцы для механических испытаний и исследования структуры.

Ниже указаны составы используемых модификаторов.

1. Медь (без углеродных добавок);
2. Медь + Углеродная сажа (технический углерод ГОСТ 7885–86);
3. Медь + Улеродная сажа, термообработанная (ТО);
4. Медь + Ультрадисперсный алмазографитовый порошок детонационного синтеза (УДП-АГ);
5. Медь + Ультрадисперсный алмазный порошок (УДП-А).

В образцах, отлитых в землю (сплав АК12), наблюдалась пористость (рис. 3), связанная, вероятнее всего, с усадкой и неполным удалением адсорбированных газов с поверхности частиц. Исследование микроструктуры (рис. 4) показало, что морфология эвтектической кремниевой фазы сплава не претерпела изменений и осталась в виде грубых включений, что влияет в большей степени на уровень механических свойств отливок из эвтектических силуминов, к которым принадлежит сплав АК12.

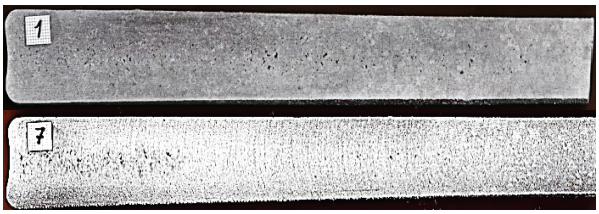


Рис. 3. Макроструктура базового (вверху) и модифицированного (внизу) наноалмазами сплава АК12

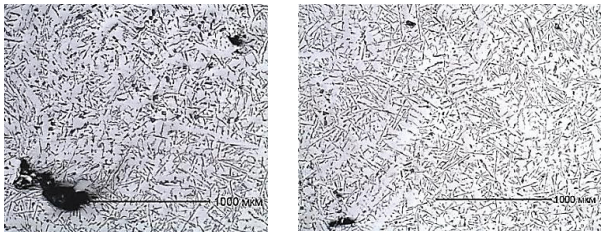


Рис. 4. Микроструктура базового (слева) и модифицированного (справа) наноалмазами сплава АК12

При литье в кокиль (первичный алюминий марки А7), где условия охлаждения более благоприятные, пористости удалось избежать. Были также отлиты образцы, модифицированные наноразмерным порошком Al_2O_3 электровзрывного синтеза [6].

При исследовании всех образцов наблюдалось уменьшение кристаллического зерна (рис. 5, 6, 7), что согласно соотношению Холла-Петча, должно вносить вклад в повышение предела текучести металла:

$$\sigma_T = \sigma_i + k_i d_1^{-1/2} \ , \qquad (1)$$

где σ_i – внутреннее напряжение, при котором начинается движение дислокаций; k_i – коэффициент упрочнения (константа, зависящая от вида материала).

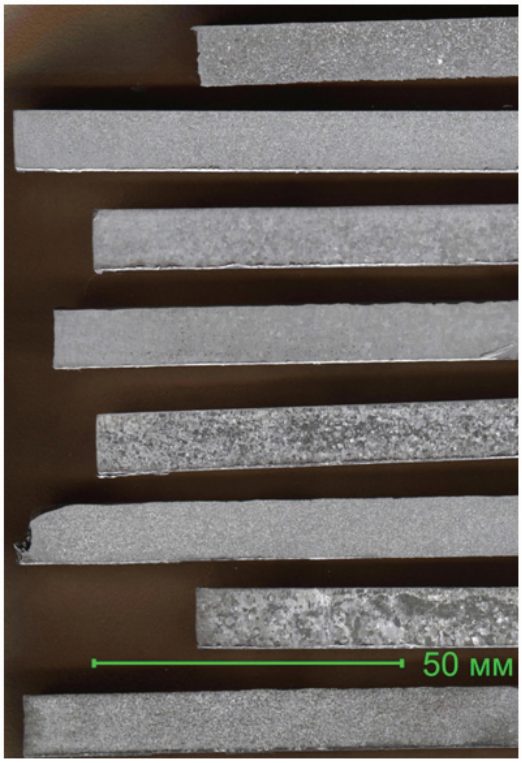


Рис. 5. Макроструктура отлитых в кокиль образцов

Рис. 6. Размер зерна образцов, отлитых в землю

Была измерена также твердость по методу Бринелля образцов технического алюминия марки А7 (с двумя массовыми содержаниями порошков), которая приведена в таблице ниже. В третьей колонке приведены значения временного сопротивления, рассчитанные [7] по соотношению:

$$\sigma_в = 3{,}62 \text{ HB (MPa)}. \qquad (2)$$

Таким образом, в отдельных образцах удалось достичь повышения твердости на 25 %, приблизительно соответствует такому же повышению предела временного сопротивления. Было достигнуто также измельчение структуры базового металла.

Рис. 7. Размер зерна образцов, отлитых в кокиль

Таблица

Твердость образцов, отлитых в кокиль

Модификатор	Твердость, НВ	σв, МПа
Контрольный образец	24,1	87,2
УДП-А, состав 1	27,9	101,0
УДП-А, состав 2	28,5	103,2
УДП-АГ, состав 1	25,0	90,5
УДП-АГ, состав 2	30,1	109,0
Al_2O_3, состав 1	24,2	87,6
Al_2O_3, состав 2	30,1	109,0

Дальнейшее повышение свойств алюминия, модифицированного наночастицами, вводимыми методом предварительной обработки, возможно осуществить при замене схемы стандартного одноосного прессования модифицирующих смесей порошков на многократное мундштучное прессование или интенсивную пластическую деформацию для получения модификаторов с более равномерным распределением частиц. Перспективным также является осаждение металлических покрытий на порошки углеродных материалов для улучшения смачивания расплавом, а также совместное использование осаждения таких покрытий с ультразвуковым воздействием на матрицу.

Литература

1. Кузнецов В. А. Влияние ультрадисперсных порошков тугоплавих материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.16.06 / В. А. Кузнецов. – Красноярск, 2013. – 26 с.

2. Li X., Yang Y., Weiss D. Ultrasonic cavitation based dispersion of nanoparticles in aluminium melts for solidification processing of bulk aluminium matrix nanocomposite: theoretical study, fabrication and characterization / X. Li, Y. Yang, D. Weiss // AFS Transactions. – 2007. Paper 07-133(02). – P. 1–12.

3. Крушенко, Г. Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов Г.Г. Крушенко // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 1. – С. 20–24.

4. Ставер, А.М. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А. М. Ставер, Н. В. Губарева, А. И. Лямкин, Е. А. Петров // Физика горения и взрыва – 1984. – Т. 20, № 5.

5. CPS Instruments, Inc. CPS Disc centrifuge operating manual / Stuart. – Florida (USA), 2006. – 78 p.

6. Электровзрывная технология получения наноразмерных порошков [Электронный ресурс] URL: http://www.hcei.tsc.ru/ru/cat/technologies/tech12.html (дата обращения 20.07.2014).

7. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов / Часть 2. Механические испытания. Конструкционная прочность. 3-е изд. – М.: Машиностроение, 1974. – 368 с.

ЖЕЛЕЗОМЕДНЫЕ ПРЕМИКСЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

А.Г. Мейлах, Ю.В. Концевой, А.Б. Шубин, Э.А. Пастухов.
Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101; факс (8-343)2679186
e-mail: meilach_imet@mail.ru

Современным направлением в порошковой металлургии является применение исходных порошков в виде микрокомпозитов с дополнительными компонентами. Такие микрокомпозиты, называемые премиксами, существенно влияют на формирование структуры и свойств готового продукта [1]. Особенно эффективными оказались премиксы, содержащие нанокристаллические компоненты. Например, механические свойства спеченных сталей из железных порошков, плакированных нанопленками меди, в 1,2–1,5 раза выше свойств материалов из обычно применяемых смесей железного и медного порошков [2].

Плакированные изделия, как правило, отжигают в восстановительной атмосфере для упрочнения связи покрытия с основой, до восстановления оксидов в покрытии и других целей. Однако от термообработки порошков существенно зависят уплотнение спекаемых материалов и их свойства [3]. Предварительное нагревание особенно сказывается на спекании нанокристаллических материалов [4]. Поэтому настоящая работа направлена на исследование влияния термообработки плакированного медью железного порошка на физико-механические свойства спеченной стали.

Экспериментальная часть

Для создания порошковых сталей использован распылённый железный порошок марки ПЖР 3.160.28, ТУ-14-1-3882–85. Химическое плакирование ПЖР медью (0,5–2,0 %) осуществлялось при комнатной температуре контактным способом путем вытеснения железом ионов меди из раствора сернокислой меди – $CuSO_4$, подкисленного 0,3 % H_2SO_4. Толщина покрытий оценивалась по отношению массы меди к площади плакированной поверхности и составляла 5–20 нм [2].

Плакированные порошки использовали для приготовления образцов как после отжига в водороде при 350 °С в течение 1ч – (порошки **I**), так и не отожженные – (порошки **II**). Эти порошки перед компактированием смешивали с 0,3 % С в виде графита марки ГК-3. Образцы с размерами 10×10×55 мм прессовали в жесткой матрице при давлении 700 МПа. Спекание проводили в атмосфере водорода (температура точки росы –30 °С) при температурах 800, 1 000 и 1 150 °С в течение1 ч. Плотность прессованных образцов определялась путем обмера и взвешивания, а спеченных образцов – гидростатическим методом [5]. Механические свойства измеряли стандартными методами [5], Микроструктура материалов исследована на инвертированном микроскопе «Olympus GX 51». Площадь удельной поверхности порошков определяли методом БЭТ на приборе Sorptomatik.

Результаты и их обсуждение

Свойства спеченных Fe-Cu материалов приведены на рис. 1. Видно (рис. 1, *а*), что пористость (**П**) прессованных и спеченных образцов из порошка **II** (кривые 2) на ~ 1,2 % ниже, чем из порошка **I** (кривая 1). Синхронный температурный ход кривых уплотнения при спекании омедненных порошков свидетельствует о едином механизме этого процесса. Отличие же соответствующих значений пористости материалов из разных порошков связано с их различной прессуемостью (рис. 1, *а*). Повышенную пористость прессовок из порошка **I** можно объяснить большим окислением железа при плакировании и отжиге этого порошка, что подтверждает сравнение уменьшения массы образцов в процессе спекания при 1 000 °С (рис. 1, *б*).

Твердость (**НВ**) материалов при увеличении концентрации Cu повышается с 640 до 1050 МПа (рис. 2, *в*). У материалов из порошка **II** в зависимости от состава **НВ** на ~ 20–30 % больше, чем из порошка **I.** Добавки 0,5–1 % Cu, как видно на рис. 2, *г*, способствуют также увеличению ударной вязкости (**KCU**) материалов из порошка **II** до 410 кДж/м^2, что на 14 % больше, чем значения **KCU** образцов **I.** Плакирование ПЖР 2 % Cu во всех случаях приводит к уменьшению **KCU**, что характерно и для традиционных материалов из смеси порошков [6]. Различия свойств исследуемых материалов согласуется с особенностями формирования их структуры. Действительно, микроструктура Fe-Cu материалов, представленная на рис. 2, существенно зависит от термообработки порошка.

В образцах из порошка **I ,** спеченных при 800 °С (рис. 2, *а*), исходные границы частиц ПЖР покрыты тонкими ~1–2 мкм оболочками на основе меди. На границах частиц **II** толщина Fe-Cu областей составляет 20–30 мкм (рис. 3, *в*). Большая скорость образования Fe-Cu растворов в материалах **II** при 800 °С объясняется благоприятной для низкотемпературной гомогенизации структуры [7] меньшей окисленностью спекаемого порошка. Кроме того, при отжиге порошка **I** происходит рекристаллизационное укрупнение зерна в структуре медных покрытий [6] и, как следствие, снижение скорости гетеродиффузии компонентов. Нагрев до 1 150 °С образцов из **I** приводит к образованию на сохранившихся участках и стыках границ между частицами ПЖР выделений тонкопластинчатого перлита, расположенного в ферритной матрице (рис. 2, *б*). В материалах из **II** после восстановления оксидных пленок максимально ускоряется растворение компонентов (рис. 2, *г*), и формируется матричная перлитная структура с включениями областей Fe-Cu твердых растворов и феррита. Повышенная плотность и структура на основе перлита обусловливают превосходство механических свойств материалов из порошков **II** над свойствами материалов из порошков **I.**

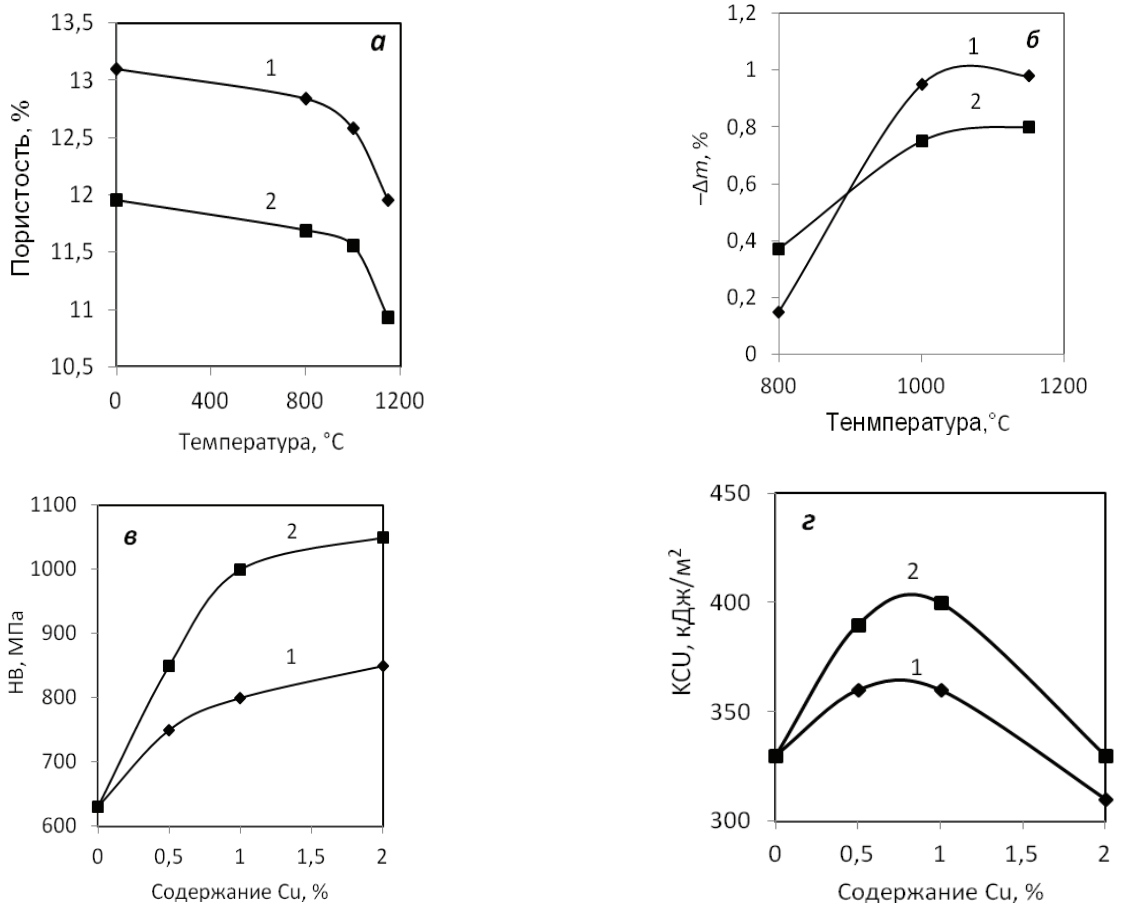


*Рис. 1. Зависимость пористости **(а),** уменьшения массы **(б),** твердости (в) и ударной вязкости (г) образцов из ПЖР, плакированного медью с последующим отжигом (1) и без отжига (2) от температуры спекания и концентрации меди*

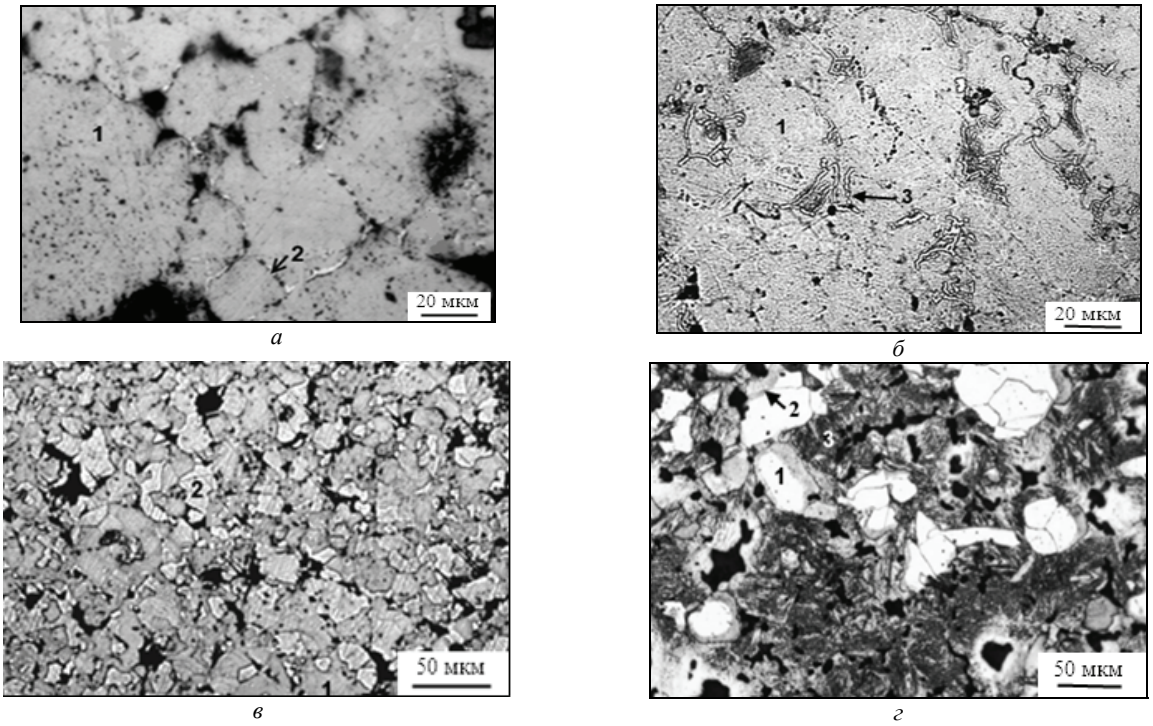


Рис. 2. Микроструктура материалов Fe – 2% Cu на основе ПЖР, спеченных при температуре 800°С (а, в) и 1150°С (б, г): 1– феррит; 2 – твердый раствор Fe-Cu;3 – перлит

Таким образом, применение в производстве конструкционных материалов плакированных медью порошков железа целесообразно при совмещении их довосстановления со спеканием изделий.

Выводы

1. Установлены зависимости структурных характеристик и физико-механических свойств (плотности, твердости и ударной вязкости) материалов из плакированных медью железных порошков с добавкой 0,3% С от температуры спекания, концентрации меди и термообработки медных покрытий.

2. Применение плакирования железного порошка 0,5–2,0 % Cu позволило активировать процессы сокращения пористости на 1,2 % и легирования при спекании железных порошков, повысить механические свойства материалов по сравнению со свойствами изделий, полученных путем традиционного смешивания микропорошков, в 1,4–1,6 раза. Эти показатели понижаются на ~20 % в случае проведения термообработки плакированных порошков перед компактированием.

3. Результаты проведенных исследований служат основанием для создания экономичной технологии получения новых конструкционных материалов методом холодного прессования и однократного спекания.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15 – 13 – 0029).

Литература

1. Люлько В.Г., Шугай К.К., Жмайлов Б.Б., Олейников Д.В. Проблемы современных материалов и технологий. Вестник ПГУ. Пермь: ПГУ, 2005. – Вып. 11. – С. 35–51.

2. Мейлах А.Г. ФХОМ. – 2014. – № 5. – С. 61− 66.

3. Ивенсен В.А. Феноменология спекания. – М.: Металлургия. 1985. − 247 с.

4. Новиков В.И., Трусов В.И., Лаповок В.Н., Гелейшвили Т.П. Порошковая металлургия. − 1984. − № 5. − С. 28 −31.

5. Буланов В.Я., Савинцев П.П. Диагностика свойств композитов. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – 254 с.

6. Ермаков С.С., Вязников Н.Ф. Порошковые стали и изделия. – Л.: Машиностроение, 1990. – 319 с.

7. Парицкая Л.Н. Порошковая металлургия. − 1984. − № 6. − С. 28 – 39.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЛИТЬЯ ЗАГОТОВОК И ПРОДАВЛИВАНИЯ В РАВНОКАНАЛЬНЫХ СТУПЕНЧАТЫХ МАТРИЦАХ (РКСМ)

А.З. Исагулов, Ж.А. Ашкеев, В.Ю. Куликов
Карагандинский государственный технический университет, 100027, г. Караганда, Бульвар Мира, 56,
e-mail: mlpikm@mail.ru

Основной задачей производства деталей и металлообработки в условиях производства является экономия металлов, энергоресурсов и повышение качества металлоизделий. Большинство деталей узлов машин, оборудования агрегатов работают в тяжелых условиях (коленчатые валы и клапаны двигателей внутреннего сгорания, детали сельхозмашин, металлорежущие инструменты и т. д.). В основном эти детали изготавливают из дорогих легированных сталей, чтобы повысить срок службы за счет прочности, износостойкости данных сплавов.

Прессованные металлоизделия традиционно получают в матрицах, заключенных в контейнере, где размер отверстия матрицы в несколько раз меньше исходной заготовки. Известны прямое, обратное, боковое прессования и т. д. При прессовании в указанных матрицах заготовка претерпевает многократное уменьшение площади поперечного сечения и, соответственно, значительную вытяжку, что в свою очередь потребует значительных энергозатрат и увеличения производительности процесса прессования.

Сдедует отметить важность использования высокопрочных легких металлов. Например, самолет, на борту которого несколько сот пассажиров и большой запас горючего имеет значительную массу, представляющий определенную опасность. Снижение веса может достигнуто главным образом применением для постройки самолетов, сплавов алюминия, т. к. удельный вес алюминия почти в три раза меньше удельного веса стали.

Не трудно понять, каково значение алюминиевых сплавов для транспортного машиностроения вообще и авиастроения в особенности. Но алюминий и его сплавы ценятся не только благодаря их малому удельному весу. Они обладают еще многими полезными свойствами: большая электропроводность, стойкость против ржавления, безвредность для человеческого организма делают алюминий и его сплавы незаменимым материалом в электропромышленности, в химическом машиностроении и в производстве посуды и других предметов бытового обихода.

Таким образом, при традиционном способе прессования для получения качественных изделий необходимо отливать заготовки, исходные размеры которых значительно больше прессуемых изделий, что помимо вышеуказанных недостатков может привести к появлению дополнительных и остаточных напряжений из-за несоответствия размеров матрицы и заготовки, так как из теории ОМД известно, остаточные напряжения снижают пластические свойства металла. Кроме того, приближение размеров и форм исходной заготовки к форме и размерам готовой детали значительно повышает производительность процесса прессования.

Исходя из вышесказанного, разработка новых способов и технологий прессования, при которых размеры готовых металлических изделий максимально приближены к размерам исходной заготовки, является актуальной.

В настоящее время применяют более прогрессивные способы обработки металлов, где за счет реализации интенсивной сдвиговой деформации по всему сечению заготовок получают мелкозернистую и ультрамелкозернистую структуру в специальных матрицах, у которых каналы равного поперечного сечения пересекаются под углом 90°. На участке стыка металл претерпевает простой сдвиг, в результате которого устраняются все внутренние дефекты, особенно при многоцикловом процессе деформирования. Один цикл заключается в следующем: заготовка, помещенная в заходной канал 1, прессуется через боковой канал 2 (рис. 1, *а*), в противоположно предыдущем направлении – второй цикл.

При многоцикловом деформировании данным способом можно получить наноструктурные материалы из простых рядовых марок сталей (Ст. 3, Ст. 45), механические характеристики которых ($\sigma_в$, $\sigma_т$, δ, ψ) не уступают характеристикам дорогостоящих марок сталей [1; 2], а размеры зерен равны десятым и даже сотым долям микрона. Такие наноструктурные материалы обладают уникальными физико-механическими свойствами, которые широко применяют в различных отраслях промышленности [3]. Следует отметить, что при данном методе прессования прочностные свойства металлов возрастают в 2–3 раза и широко применяются для упрочнения металлов, залечивания внутренних дефектов.

Единственным недостатком данного способа являются большие и сверхбольшие усилия прессования, что в свою очередь потребует значительные энергозатраты и может привести к поломке инструмента (матрицы) и оборудования.

Поэтому предлагается другой способ прессования, где максимальные сдвиговые деформации реализуются на двух участках соединения каналов и тем самым приводят к уменьшению суммарного усилия прессования (рис. 2).

В предлагаемом способе усилие уменьшается за счет дробления интенсивности деформации сдвига из условия аддитивности данного показателя качества металла. В первом способе за один проход интенсивность деформации сдвига равна

$\Delta\Gamma=2ctg\theta=2ctg45°=2$, то есть за N циклов деформирования суммарная деформация составит $\Gamma=2N$.

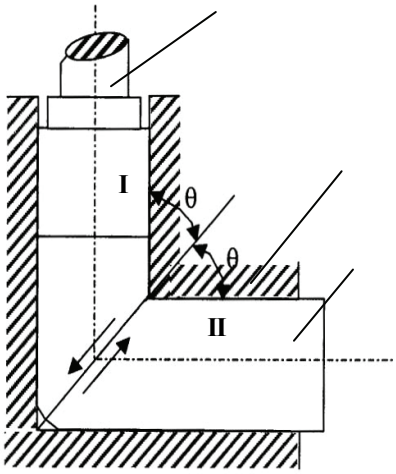


Рис. 1. Схема прессования в угловой равноканальной матрице

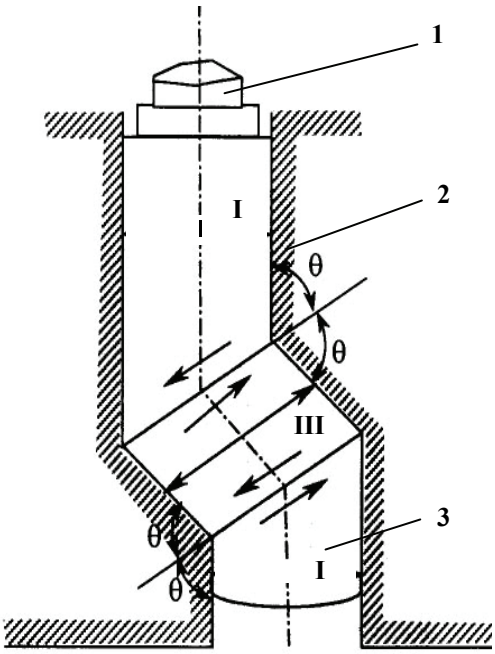


Рис. 2. Схема прямого прессования в РКСМ

В равноканальной ступенчатой матрице общая интенсивность деформации сдвига за один проход составит: $\Delta\Gamma_{общ} = \Delta\Gamma_1 + \Delta\Gamma_2$, где $\Delta\Gamma_1$ и $\Delta\Gamma_2$ – интенсивность деформации сдвига на первом и втором участке стыка соответственно. Отсюда $\Delta\Gamma_1 = \Delta\Gamma_2 = 0{,}5\Delta\Gamma_{общ} = 1$ и угол стыка θ равен 63°, то есть $\Delta\Gamma_1 = \Delta\Gamma_2 = 2ctg63° = 1{,}02$; а за один проход $\Delta\Gamma_{общ} = 2{,}04$ и суммарная деформация сдвига составит $\overline{\Gamma} = 2{,}04N$. Именно от показателя $\overline{\Gamma}$ зависит качество металлопродукции, т. е. чем больше $\overline{\Gamma}$, тем больше физико-механические свойства. Из рисунка 2 видно, что формы и размеры исходной заготовки и готовой детали равны, что в свою очередь не требует больших обжатий.

Усилие уменьшается за счет уменьшения шарового составляющего тензора напряжения или среднего (гидростатического) давления, т. к. в первом случае усилие затрачивается для преодоления «лобового» сопротивления со стороны прямого участка бокового канала и сил трения между заготовкой и стенкой канала матрицы.

Для проверки эффективности предлагаемого способа прессования провели эксперименты на пластилиновых образцах в лабораторных условиях. Слоистые модели из пластилина одинаковыми размерами прессовали в угловых равноканальных матрицах с боковым истечением и в равноканальных ступенчатых матрицах.

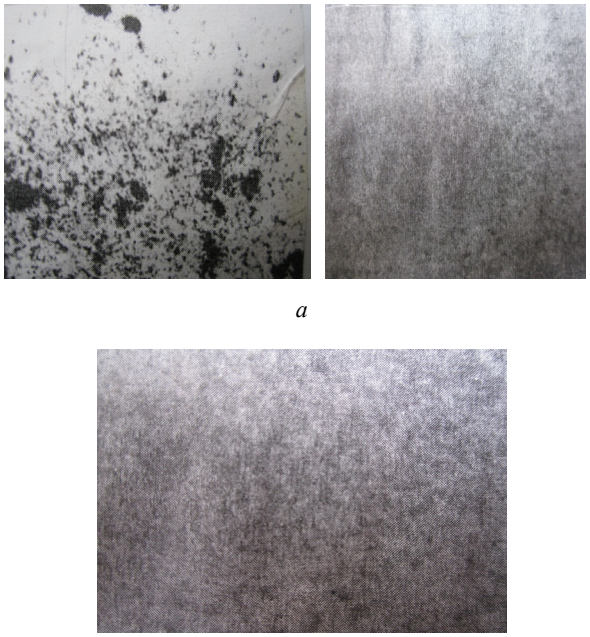
Анализ результатов экспериментов показывает, что при прямом прессовании в равноканальных ступенчатых матрицах усилие прессования меньше на 25-30%, чем при прессовании в угловых равноканальных матрицах с боковым истечением при одинаковой интенсивности деформации сдвига $\Delta\Gamma_{общ}$. При этом $\Delta\Gamma_{общ}$ замеряли по искажению слоистых элементов в виде квадратов.

Однако в предлагаемых ступенчатых матрицах наблюдается ярко выраженная неравномерность деформаций связанная искажением переднего конца заготовки, т. к. используются металлопрокат мерной длины. При установлении заготовки мерной длины в заходной канал матрицы между торцевой поверхностью заготовки и стенкой наклонного канала матрицы образуется пространство, которое заполняется при прессовании. Заполнение данного пространства сопровождается искажением переднего конца, что приводит к неравномерному распределению напряжений и деформаций. Для обеспечения равномерности деформаций требуется многоцикловая обработка, которая снижает производительность процесса обработки металлов. Поэтому для повышения производительности процесса и качества продукции предлагается новый способ обработки: литья и прессования.

Анализ микроструктуры алюминиевых темплетов, подвергнутых многократному знакопеременному продавливанию, показывает что микроструктура темплетов с участка ***II-II*** на 2-3 балла выше, чем микроструктура темплетов с участков ***I-I*** и ***III-III***. При этом микроструктура отливок с участков ***II-II*** мелкозернистая, равноосная, а микроструктура отливок с участков ***I-I*** и ***III-III*** крупнее. Мелкозернистая структура алюминиевых заготовок достигается при трехкратном повторении цикла продавливания. Для получения мелкозернистой структуры по всей длине отливки необходимо многкратное повторение циклов продавливания. Микроструктура алюминиевых темплетов с участков ***I-I*** и ***III-III*** показана на рис. 3, *а*, а микростурктура с участка ***II-II*** представлена на рис. 3, *б*. Микроструктуры заготовок на рис. 3, *а*, *б* отличаются друг от друга, т.к. темплеты были вырезаны из заготовок до после каждого цикла продавливания. В связи с этим предлагается кантовка прессовой оснастки после каждого цикла продавливания.

Аналогичным образом провели анализ микроструктур медных темплетов. Исходная структура

алюминиевой заготовки показана на рис. 4, которая была вырезана перед продавливанием отливки по новому способу. При этом установили, что мелкозернистая структура отливок обеспечивается при четырехкратном цикле продавливания. Следует отметить, что все темплеты и образцы были промаркированы.



а

Рис. 3. Микроструктура алюминиевых темплетов: а – с участков I-I и III-III; б – с участка II-II

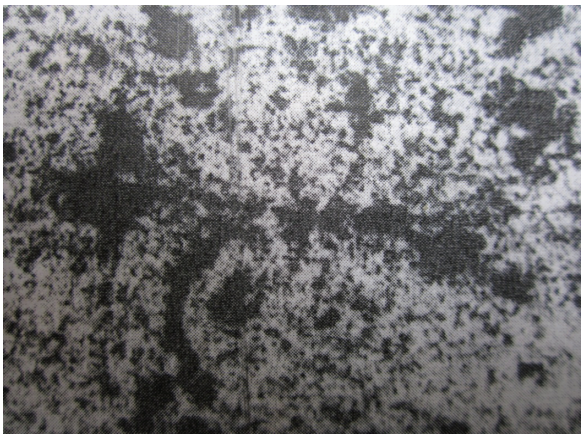
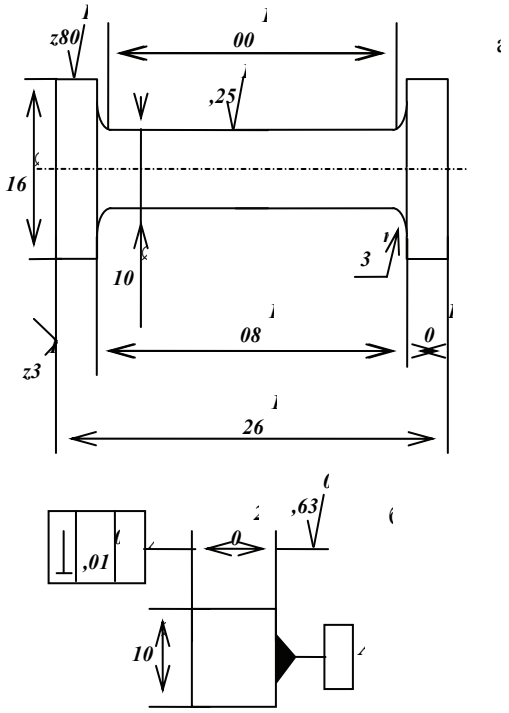


Рис. 4. Исходная структура алюминиевой заготовки

Образцы на механические испытания изготовлены из поверхностных, промежуточных и осевых зон отливок (рис. 5). Результаты механических испытаний образцов на сжатие представлены в таблице. Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине EU 40. Из остальных темплетов изготовлены шлифы для макро- и микроструктурного анализа.

Таким образом, анализ результатов исследования показывает, что однородная мелкозернистая структура металла обеспечивается при трех, четырех циклах продавливания, т.к. после пятикратного цикла заметного измельчения структуры не наблюдается. Поэтому окончательно принят четырехкратный цикл продавливания. При этом повышается производительность процесса продавливания и уменьшаются энергетические затраты.



а – образец на растяжение;
б – образец на сжатие.

Рис. 5. Образцы для механических испытаний на растяжение и сжатие

Таблица

Механические свойства медных отливок (продольные образцы)

Место вырезки	Количество циклов	Предел текучести σ_T, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение ψ,%	Относительное сужение δ,%
1	2	4	5	6	7
I	II	325	410	17,0	41,5
II	III	320	485	15,2	35,3
III	IV	340	430	17,6	43,2

Как и в предыдущих проведенных исследованиях, мелкозернистая однородная структура металла наблюдается на наклонном участке II–II, который на 2–3 балла меньше, чем на участке I–I и III–III. На наклонном участке металл подвергается более интенсивным пластическим деформациям со стороны стенок матрицы и максимальным сдвигающим касательным напряжениям на участке соединение каналов матрицы.

Анализ механических свойств, полученных при испытаний отливок на сжатие, показал, что механические свойства отливок на наклонном участке II–II на 15–25 % больше аналогичных значений, полученных на участке I–I и III–III. Величина накопленной деформации, полученной при продавливаний заготовок в РКСМ, на 30–35 % больше, чем при продавливании отливок, полученных в матрицах с прямым истечением.

Литература

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы. – 2003. – № 3. – С. 3–16.

2. Бернштейн М.Л. Структура деформированных металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 431с.

3. Экк А.Е., Шеркунов В.Г., Трусовский В.И. Применение процесса непрерывного прессования «Комфорт» для получения изделий ультромелкозернистой структурой.

4. Сегал В.А., Павлик Д.А. Анализ условий залечивания микродефектов при горячей деформации литого металла.// Кузнечно-штамповочное производство. –1982. – № 9. – С. 6–9.

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОТРАБОТАВШИЕ ЯДЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕОПРЕДЕЛЕННЫМ БУДУЩИМ: МУРМАН И НОРНИКЕЛЬ КАК ГАРАНТЫ НЕРАСПРОСТРАНЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

INTERNATIONAL SPENT NUCLEAR MATERIALS WITH UNCLEAR FUTURE: MURMAN AND NORILSK NICKEL AS GUARANTORS OF NON-PROLIFERATION AND ECOLOGICAL SAFETY

[1] В.Н. Самаров, [1] В.З. Непомнящий, [2] Е.В. Комлева
[1]Фирма «Лаборатория Новых Технологий», Москва, Россия - Калифорния, США
[2]Институт философии и политологии, Технический университет, Дортмунд, Германия

[1]Victor Samarov, [1]Vitaly Nepomnutshy, [2]Elena Komleva
[1]LNT PM Inc., Garden Grove, CA
[2]Institute for Philosophy and Political Science, TU Dortmund University, Germany

Аннотация

С учетом разностороннего авторского профессионального опыта и других опубликованных материалов, разработана Концепция достаточно полного и завершенного международного цикла технологий обращения с наиболее опасными радиоактивными материалами (от их кондиционирования до долговременного хранения/захоронения). Кратко приведены идейная база, а также основные положения Концепции, предусматривающие реализацию в рамках некоего международного консорциума на территории прежде всего Кольского полуострова.

Ключевые слова: ядерная энергия, ядерные отходы, отработавшее ядерное топливо, горячее изостатическое прессование, международные хранилища, геологические и горные технологии, никель, Печенга, Росатом, Россия.

Abstract.

Based on the multi-faceted professional authors´ experience as well as other publications, there was developed a Concept of a rather complete international cycle of technologies to handle the most dangerous kinds of radioactive materials (from their conditioning up to the long-term storage/ burial). This paper briefly gives a platform as well as basic framework of the Concept to be realized by an international consortium primarily on the territory of the Kola peninsula.

Key words: nuclear energy, nuclear waste, spent nuclear fuel, hot isostatic pressing, international depositories, geological and mining technologies, nickel, Pechenga, Rosatom, Russia.

ОСНОВАНИЯ:

1) международный принцип ядерного нераспространения;

2) озвученные президентом РФ В.В. Путиным инициативы Росатома о расширении спектра международных ядерных услуг (2006 г.) в условиях, когда инициатор, желающий продавать, выдавливается с зарубежного рынка со своим свежим ядерным топливом. Есть предположение, что аналогично будет и относительно перспектив Росатома получать для коммерческой утилизации отработавшее ядерное топливо других производителей [1]. Надо успеть, максимально используя готовую научно-техническую и производственную базу (как ядерной, так и других отраслей промышленности), сформировать на международном уровне, с удобной логистикой, высокой коллективной безопасностью и в технологических традициях большинства стран российский приоритет для завершающей стадии жизни ядерного топлива и без его радиохимической переработки (что более приемлемо для зарубежья, учитывая господствующие там взгляды на оценку технологий с позиций нераспространения и экологии), значительно и нестандартно усиливая тем самым набор потенциальных предложений и партнеров (в том числе вне ядерной сферы) Росатома;

3) научные дискуссии среди профессионалов-ядерщиков (например, [2]) и потенциал знаний и умений, суммарно накопленный при разнообразном освоении и комплексной переработке минерального сырья (горно-геологические и химико-обогатительно-металлургические аналоги-объекты и аналоги-технологии [3], а также конкретно компетенции ОАО «ГМК "Норильский никель"»);

4) уже действующее российское законодательство и потенциально возможное, стимулирующие поиск адекватных научно-технических решений;

5) тенденции развития горнопромышленного и атомного кластеров Мурманской области, обозначенные «Р Е К О М Е Н Д А Ц И Я М И "круглого стола" на тему "Развитие законодательной базы в области природных ресурсов, природопользования и экологии: региональный аспект"» (ГД РФ, КОМИТЕТ ПО ПРИРОДНЫМ РЕСУРСАМ, ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ И ЭКОЛОГИИ, г. Мурманск 29 октября 2013 года) и выявленные дополнительно при анализе этого документа. В частно-

сти, отсутствие каких-либо зафиксированных исторических перспектив применительно к некогда важным для страны и области медно-никелевым месторождениям Печенги и, к сожалению, ОАО «ГМК "Норильский никель"» в регионе [4];

6) междисциплинарный подход и тенденции интернационализации усилий в сфере ядерной и радиационной безопасности, преимущества периферийных (особенно приграничных, с развитой инфраструктурой) регионов РФ при международной изоляции ядерных отходов [5];

7) арктический вектор развития России, Мурманской области и ОАО «ГМК "Норильский никель"».

ЦЕЛИ:

1) объединение современных научно-технических решений, материаловедческих и горно-геологическо-технологических, для повышения эффективности среднесрочной и долговременной изоляции российских и зарубежных (либо изначально зарубежных) радиоактивных материалов (прежде всего, высокоактивных отходов – ВАО и отработавшего ядерного топлива – ОЯТ) от биоты;

2) расширение геополитического значения и международных функций Мурманского транспортного узла;

3) поддержка, модернизация и диверсификация промышленного потенциала Мурманского побережья, Печенгского района Мурманской области и ОАО «ГМК 'Норильский никель'».

Горячее изостатическое прессование (гип) и кондиционирование контейнеров/пеналов с вао/оята)

Основа ГИП-технологии – пластическая деформация (в замкнутом объеме газостата) внешней оболочки герметизируемых упаковок, циркония и засыпного материала при высоких давлении и температуре в атмосфере инертного газа.

б) Суть новой технологической идеи: адаптация освоенных в аэрокосмической промышленности методов и средств для герметизации и омоноличивания ВАО/ОЯТ (один из прецедентов, американо-австралийский, адаптации и поставщиков оборудования применительно к некоторым другим видам радиоактивных материалов – [6; 7]).

в) Варианты материала оболочки:

- модификации нержавеющей стали, в том числе с добавками обедненного урана;
- карбид кремния;
- алюминиевые сплавы;
- новые камнеподобные материалы на основе природных минералов.

г) Варианты засыпного материала:

- ферробор;
- природные минералы, способные, в частности, модифицироваться в герметики, эффективно поглощать тепловые нейтроны и/или сорбировать радионуклиды ([8,9]; аналогия – технология Synrock, Synthetic Rock, которая очень хорошо обоснована по части физики и геохимии, разработана, широко описана и уже применяется австралийцами, ANSTO, в связке с газостатами AIP).

Площадки размещения газостатов

Варианты:

- РТП «Атомфлот», Мурманск;
- «Дальние Зеленцы» (пос. Порчниха);
- Центр кондиционирования и хранения радиоактивных отходов (РАО) «Сайда-Губа», СевРАО;
- База хранения ОЯТ/ВАО «Губа Андреева», СевРАО;
- п. Никель/г. Заполярный, замещение выбывающей со временем металлургической/обогатительной инфраструктуры ОАО «ГМК 'Норильский никель'»;
- предварительно ГИП-технология/ее элементы могут быть отработаны по новому назначению под контролем и при участии российских и зарубежных (например, компании Westinghouse) специалистов ядерной отрасли при одной из ближайших АЭС (в городах Полярные Зори либо Сосновый Бор), в крайнем случае (на неактивных моделях), – на базе ОАО «ГМК "Норильский никель"», в Австралии (ANSTO) или на площадке «Лаборатории Новых Технологий» в Калифорнии.

Площадки наземного временного складирования контейнеров/пеналов с вао/оят

(до/после ГИП-кондиционирования)

Варианты:

- Центр кондиционирования и хранения РАО «Сайда-Губа», СевРАО;
- База хранения ОЯТ/ВАО «Губа Андреева», СевРАО.

Площадки подземного долговременного хранения/захоронения контейнеров/пеналов с вао/оят (после ГИП-кондиционирования)

В контексте времени и потенциальной опасности – это главное звено Концепции.

Варианты:

- «Дальние Зеленцы» (пос. Порчниха), определена как наилучшая (но с излишними, неадекватно международным реалиям, ограничениями: только для РАО гражданских объектов Северо-Запада РФ, без ОЯТ, не вблизи месторождений полезных ископаемых) по состоянию на 2000 г. [10], проект NUCRUS 95410 программы TACIS, западноевропейский консорциум (фирмы SGN-ANDRA-ANTEA, Франция и Tractebel/Belgatom, Бельгия), ВНИПИЭТ и Горный институт КНЦ РАН;
- «Печенга» (вблизи п. Никель и г. Заполярный, при выборе площадки «Дальние Зеленцы» не рассматривалась, так как попала под ограничения проекта NUCRUS 95410, неуместные сейчас), замещение выбывшей и выбывающей горной инфраструктуры ОАО «ГМК "Норильский никель"» (глубокий карьер, подземные выработки и сочетание сооружений под и над земной поверхностью), потенциальную возможность наличия принципиально пригодных для размещения ВАО породных толщ независимо показали Ф.Ф. Горбацевич (Геологический институт КНЦ РАН, 1994г., устное сообщение, исследование керна СГС-3), Ю.И. Кузнецов (МНТЦ, «Герс», проект № 262, исследование керна СГС-3, 1994–1996 гг., [11]), В.Н. Комлев и др. (данные по разведочным скважинам, 1999г., [12]), А.С. Сергеев и Р.В. Богданов ([13], исследование керна СГС-3).

ПРИМЕЧАНИЕ:

1) подобный подход к организации работ с национальными/зарубежными ВАО/ОЯТ (ГИП-кондиционирование + существующая ядерная, геологическая и горная инфраструктура), в принципе, видится и относительно Казахстана (бывший Семипалатинский полигон), а также еще одного какого-либо региона РФ: например, Урала (в том числе, с привлечением исследований по СГС-4), Камчатки (объекты ДальРАО как, прежде всего, площадки для газостатов и временного хранения упаковок с ВАО/ОЯТ), Магаданской области, Якутии, Красноярского края или Забайкалья (в Краснокаменске, как и на Печенге, проблемы с рудой [14]);

2) особое значение в ряду примеров потенциально перспективных регионов РФ может быть у северо-восточного приморского аналога (одновременно и антипода, в зоне многолетнемерзлых пород) Мурмана – Чукотского полуострова (как второго важного элемента мировой системы подземного хранения/захоронения ВАО/ОЯТ, включая генерированные Билибинской АЭС, и «аналога наоборот» значению Чукотки после второй мировой войны, «Нам бы только за бережок…зацепиться…» [15]). Глобальная история учит, что успешным может быть только такое сотрудничество / «сотрудничество», когда европейский вектор дополнен американским. Газостаты целесообразно было бы разместить в помещениях снимаемой с эксплуатации Билибинской АЭС, тем самым продлевая жизнь ядерному объекту Чукотки. Вполне возможно, что при большом прошлом российском опыте в части проектирования для условий мерзлоты (впрочем, как и для пород с положительным температурным режимом), подземные объекты хранения/захоронения на Чукотке и Печенге, синхронно выпестованные будущим ВНИПИПТ, выявили бы еще одну причину необходимости окончательного отказа от хранилища США Yucca Mountain с перераспределением финансирования в пользу российских вариантов;

3) отдельные положения Концепции рассмотрены и одобрены Научным советом по металлургии и металловедению ОХНМ РАН.

Литература

1. http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=5900.
2. newmdb.iaea.org/GetLibraryFile.aspx?RRoomID=694.
3. Конухин В.П., Комлев В.Н. Ядерные технологии и экосфера. – Апатиты: Изд. Кольского НЦ РАН, 1995. – 335 с.
4. [DOC]Рекомендации 14.11.doc – Комитет Государственной ...
5. http://viperson.ru/wind.php?ID=678896.
6. http://labdepot.ru/images/file/AIP/Utilizacyia%20radioaktivnih%20othodov%20s%20ispolzovaniem%20metoda%20HIP.pdf.
7. https://www.google.ru/search?hl=en-RU&source=hp&q=ANSTO+HIP+of+nuclear+wastes&gbv=2&oq=ANSTO+HIP+of+nuclear+wastes&gs_l=heirloom-hp.12...1610.14047.0.15188.29.9.0.20.20.0.63. 532.9.9.0.msedr...0...1ac.1.34.heirloom-hp..20.9.532.jhcqnHbRr-0.
8. Komlev V.N. Use of Natural Materials from Northern Russia for the Isolation of Radioactive Wastes and Spent Nuclear Fuel / NATO ASI Series, Defence Nuclear Waste Disposal in Russia: International Perspective, 1998. – С. 85–98.
9. Мельников Н.Н., Конухин В.П., Комлев В.Н. Материалы на основе минерального и техногенного сырья в инженерных барьерах для изоляции радиоактивных отходов. – Апатиты : Изд. Кольского НЦ РАН, 1998. – 94 с.
10. http://www.opec.ru/news.aspx?id=221&ob_no=86000.
11. http://www.istc.ru/istc/db/projects.nsf/0/95B6194D05AA3BB6C3256C8C003EC62D?OpenDocument.
12. http://www.biodiversity.ru/publications/arctic/archive/n12/nikel.html.
13. Тез. докладов конференции «Радиационная безопасность: радиоактивные отходы и экология». – Санкт-Петербург, 1999.
14. http://zabmedia.ru/news/75054/; http://baikalfinans.com/ekonomika/nuzhno-produmat-shagi-po-razvitiyu-uranovoy-stolitsyi-rossii-i-vyiyti-s-predlozheniyami-na-rukovodstvo-stranyi-polpred-27032015-14914616.html.
15. http://www.arms-expo.ru/analytics/ vospominaniya/ nam-by-tolko-za-berezhok-alyaski-zatsepitsya-/.

ЭЛЕКТРОКОНТАКТНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕДИ С ДОБАВКАМИ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИНКА И ТИТАНА

Е.Г. Зеленкова, Г.М. Зеер
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79

Порошковые технологии обладают высокими энерго- и ресурсосберегающими критериями, позволяющими создавать композиционные материалы электротехнического назначения, сочетающие в себе комплекс противоречивых структурно чувствительных свойств: высокие электро- и теплопроводность, высокая твердость и тугоплавкость, стойкость к свариванию и мостикообразованию, эрозионная и коррозионная стойкость [1–3]. Основой электроконтактных композиционных материалов (ЭКМ), используемых в качестве контактов в слаботочной аппаратуре, является серебро, обладающее высокой электропроводностью, стойкостью к окислению. Периодическое воздействие электрической дуги, возникающей в процессе включения-выключения контакта, сопровождается рядом физических и химических процессов, вызывающих необратимые изменения в микроструктуре контактов и их разрушение, ударные нагрузки и трение приводят к механическому износу. Для снижения этих негативных факторов, для повышения стойкости против сваривания, для дисперсного упрочнения и создания эффекта «сдувания дуги» в состав ЭКМ добавляют порошки графита, дисульфида молибдена, оксидов молибдена, кадмия, олова, цинка, алюминия, титана, циркония и др. [2].

Высокая стоимость серебра, безвозвратно теряемого в процессе износа электроконтактов, побудила интерес к разработке ЭКМ на основе более дешевых материалов, например меди, способных заменить серебросодержащие ЭКМ в слаботочной аппаратуре [4–8]. Основной сложностью применения в слаботочной аппаратуре медных ЭКМ является склонность к образованию в процессе работы на поверхности контакта прочных сульфидных и оксидных пленок, препятствующих прохождению электрического тока и вызывающих перегрев контактов [9]. Отмечено, что применение в составе ЭКМ в качестве добавок нанопорошков оксидов может быть эффективным, если оксид имеет высокую дисперсность и однородно распределен в металлической матрице [10]. Варьируя различные добавки в составе ЭКМ и их концентрации, можно получить материалы, отвечающие высоким требованиям, предъявляемым к электроконтактам.

Целью данной работы являлось исследование влияния различных концентраций добавок нанопорошков оксидов титана и цинка на микроструктуру и физико-механические свойства ЭКМ на основе меди.

Выбор нанопорошков оксидов обусловлен тем, что при спекании ZnO и TiO_2 образуется тугоплавкий ортотитанат цинка (Zn_2TiO_4), обладающий термической и химической стойкостью и электрофизическими свойствами полупроводника, в частности, удельное электро-сопротивление равно $3.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Он широко применяется в радиоэлектронных изделиях, фотоэлектрохимических ячейках, катализаторах и газовых сенсоров и др., т. к. является химически и термически стабильным, при нагреве не выделяет побочных продуктов, способных вызывать коррозию соприкасающихся с ним металлов [11]. Содержание нанопорошков в составе керамической смеси, добавляемой в ЭКМ, было выбрано с соотношением ZnO и TiO_2 как 4:1, с целью получения дисперсно упрочняющей фазы Zn_2TiO_4 и дугогасящей фазы ZnO.

Для изготовления образцов использовали порошки Cu, ZnO и TiO_2. Порошок Cu получен методом электрохимического осаждения, средний размер частиц 50±10 мкм. Нанопорошок ZnO получен термическим разложением гидроксокарбоната цинка, средний размер частиц – 11±4 нм. Нанопорошок TiO_2 получен методом электрического взрыва проводников, средний размер частиц 20±5 нм.

Образцы ЭКМ изготовлены методом порошковой металлургии. Смешивание порошков проводили в среде этилового спирта. На первом этапе смешивали нанопорошки оксидов, затем частями в суспензию вводили порошок меди. Шихту сушили и прессовали в таблетки (диаметр – 7 мм, высота – 3 мм) и балочки (длина – 20 мм, ширина – 2,5 мм, высота –1 мм) в жесткой матрице при удельном давлении 300 МПа. Прессовки спекали в вакууме при температуре 950±10 °С, время изотермической выдержки составляло два часа. Спеченные образцы допрессовывали при удельном давлении 1 000 МПа, и для снятия остаточных напряжений подвергали отжигу в вакууме при температуре 500±10 °С в течение одного часа.

Исследование микроструктуры и элементного состава фаз на различных этапах изготовления образцов осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 7001F с системой микроанализаторов Oxford Instruments. Измерение плотности проводили гидростатическим взвешиванием, твердости – по методу Роквелла на приборе ТР50-14, по шкале HRF при нагрузке 588 Н, индентор – стальной шарик диаметром 1,588 mm. Электросопротивление измерялось двухзондовым методом на специализированном лабораторном стенде.

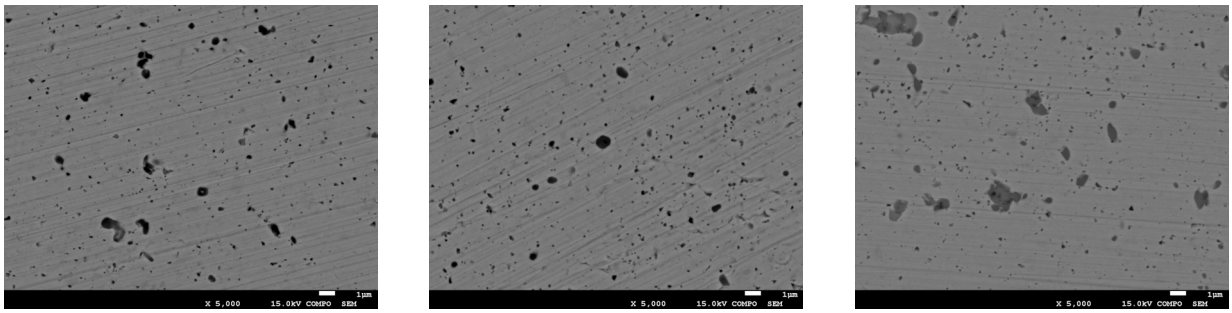
Составы и свойства полученных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и физико-механические свойства ЭКМ на основе меди

Состав ЭКМ, % масс.		Плотность теоретическая, г/см^3	Плотность спеченных ЭКМ, г/см^3	Пористость спеченных ЭКМ, %	Твердость, HRF	Удельное электросопротивление, 10^{-8} Ом·м
Cu	Смесь оксидов $ZnO–TiO_2$ в соотношении (4:1)					
100	–	8,96	8,79	1,90	39,3	1,76–1,78
99	1	8,89	8,77	0,96	47,8	7,42–7,50
97,5	2,5	8,80	8,64	1,79	64,5	14,25–14,32
96	4	8,70	8,49	2,33	63,2	67,83–67,9

Введение в состав ЭКМ на основе меди нанопорошков ZnO и TiO_2 приводит к повышению пористости и снижению электропроводности. Электрическое сопротивление незначительно растет при введении нанопорошка (в количестве от 0 до 3 мас. %), т. к. в структуре материала присутствуют слабопроводящие оксиды цинка и титана. Содержание нанопорошков оксидов титана и цинка в составе электроконтактного материала в количестве ~4 мас. % приводит к резкому росту удельного электросопротивления и пористости. Повышение твердости косвенно подтверждает проявление дисперсионного упрочнения. Полученные свойства косвенно подтверждены исследованием микроструктуры образцов (рис. 1).



а *б* *в*

Рис. 1. Микроструктура ЭКМ на основе меди: а – Cu- 1 % мас. ($ZnO–TiO_2$); б – Cu – 2,5 % мас. ($ZnO–TiO_2$); в – Cu – 4 % мас. ($ZnO–TiO_2$)

При концентрации добавок, соответствующей ~ 1 % мас. (рис. 1, *а*), на поверхности шлифа наряду с мелкими включениями, расположенными по границам зерен меди, присутствуют крупные (~ 2 мкм) включения керамической фазы. Это может свидетельствовать о том, что полностью разбить агломераты и распределить их равномерно по объему шихты при небольшой концентрации керамических добавок затруднительно. У образца электроконтакта с концентрацией керамической смеси ~ 4 % мас. (рис. 1, *в*) присутствуют крупные керамические включения, внутри которых наблюдается развитая микропористость, что несущественно меняет пористость образца в целом, но приводит к значительному росту удельного электросопротивления, которое является структурно чувствительной характеристикой. На образцах с концентрацией керамической смеси ~ 4 % мас. электросопротивление возросло более чем в 60 раз по сравнению чистой медью. Удельное электросопротивление на образцах с концентрацией добавок 1 % мас. и 2,5 % мас. значительно меньше, чем у ЭКМ с содержанием оксидов 4 % мас. (табл. 1). Более равномерная структура ЭКМ соответствует концентрации ~2,5 % мас. керамической смеси (рис. 1, *б*). Крупных включений (размером до 1 мкм) меньше, на поверхности шлифа отсутствуют поры.

Исследование керамических включений в медной матрице с использованием метода энергодисперсионного микроанализа показало, что в процессе спекания прессовок прошло взаимодействие компонентов нанопорошков оксидов с образованием фазы Zn_2TiO_4. Элементный состав точечных спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) различных фаз ЭКМ приведен на рис. 2.

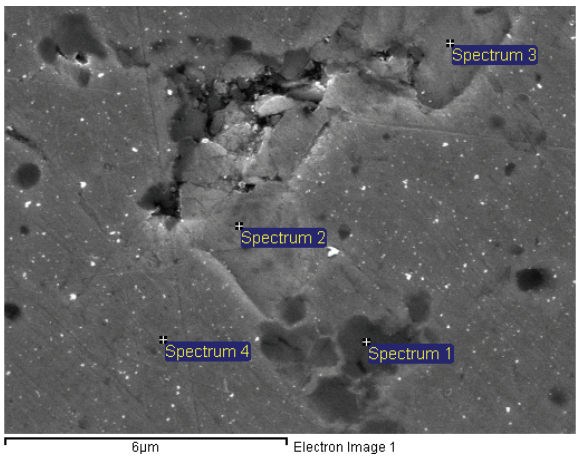


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры ЭКМ Cu – 4 % масс. ($ZnO-TiO_2$) с маркерами спектров ХРИ

Содержание элементов в спектрах (табл. 2) показало наличие фаз Cu (спектр 4), ZnO (спектр 3) и Zn_2TiO_4 (спектры 1 и 2).

Таблица 2

Элементный состав спектров ХРИ

Spectrum	Содержание химического элемента, % атомн.			
	O	Ti	Cu	Zn
Spectrum 1	43,79	15,02	11,33	30,87
Spectrum 2	41,43	10,52	9,51	38,54
Spectrum 3	46,93			53,07
Spectrum 4			100,00	

Выводы

Получены образцы электроконтакного КМ на основе меди с добавками нанопорошков оксидов титана и цинка различных составов (количество смеси нанопорошков варьируется от 0 до 4 % мас.)

Анализ физико-механических свойств показал повышение твердости и электросопротивления в зависимости от концентрации добавок нанопорошков, вводимых в исходную шихту. Исследование микроструктуры и элементного состава фаз показало наличие оксида цинка и титаната цинка, образовавшихся в результате твердофазного взаимодействия в процессе спекания образцов. Более равномерное распределение оксидных включений соответствует образцам с содержанием 2,5 мас. % оксидов. Рост концентрации нанопорошков оксидов в составе смеси приводит к росту оксидных фаз свыше 2 мкм, росту твердости и пористости и снижению электропроводности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 13–08–01003а и министерства образования и науки РФ (в рамках государственного задания Сибирскому федеральному университету на 2014 г. в части проведения научно-исследовательских работ)

Литература

1. Braunovic, M., Konchits, V.V., Myshkin, N.K. Electrical Contacts: Fundamentals, Applications, and Technology. – London; New York : CRC Press, Teilorand Francis Gtoup, 2007. – 646 p.

2. Спеченные материалы для электротехники и электроники: справ. изд. / под ред. Г.Г. Гнесина. – М.: Металлургия, 1981. – 338 с.

3. Holm H. Electric Contacts. Berlin: Springer-Verlang, 2010. – 482 p.

4. Иванов В.В, Денисов В.М., Шао В. и др. Патент РФ № 2401314, приоритет 05.08.09, дата публикации 10.10.2010.

5. Афонин М.П., Овчинникова М.Н. // Электрические контакты и электроды: Тр. ИМП им. И.Н.Францевича НАН Украины. – Киев: ИПМ им. И.Н.Францевича НАН Украины, 2004. – С. 120.

6. Афонин М.П., Овчинникова М.Н. // Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им И.Н. Францевича НАН Украины, 2010. – С. 116–122.

7. Гордеев Ю.И., Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г. и др. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – № 4. – С. 47–51.

8. Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Сидорак А.В., Ледяева О.Н., Кучинский М.Ю. // Журнал технической физики, 2013. – Т. 83, вып. 5. – С. 88–92.

9. Кулас С. Сваривание контактов при замыкании электрической цепи. Электрические контакты и электроды: тр. ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. – 2010. – С. 145–150.

10. Афонин М.П., Овчинникова М.Н. // Электрические контакты и электроды: Тр. ИПМ им И.Н. Францевича НАН Украины. – 2010. – С. 116–122.

11. Григорьян Р.А. Новые тугоплавкие сложные оксиды со структурами шпинели, сфена и псевдобрукита: синтез, структура, свойства: автореф. дис. … д-ра хим. наук. – 2008. – 49 с.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕР ТРЕНИЯ В УЗЛАХ С РЕВЕРСИВНЫМ ДВИЖЕНИЕМ

С.Г. Докшанин
Сибирский федеральный университет, 660074, г. Красноярск, ул. Академика Киренского, 26 ,
e-mail: Sergey_dokshanin@mail.ru

Повышение долговечности узлов машин и механизмов за счет снижения износа до сих пор является одной из важнейших задач эффективного использования оборудования, поскольку до 90 % причин отказов связано именно с износом деталей узлов. При этом не только нагрузка, скорость и применяемый для деталей материал оказывают влияние на процесс изнашивания, но и вид движения трущихся поверхностей. Наиболее заметно такое влияние наблюдается у пар трения, эксплуатирующихся в режимах возвратно-поступательного или качательного движений, например плунжерные пары, детали цилиндропоршневой группы, шарниры шатунов, толкатели и направляющие кулачковых механизмов и ряд других узлов. В таких узлах сила трения в пределах одного рабочего хода элемента имеет сложный характер. Исследование износостойкости узлов, работающих в режиме реверсивного трения, отмечает, что износ деталей в таких парах увеличивается более чем в два раза в сравнении с парами, работающими однонаправлено [1, 2].

Отрицательное действие реверса связано с деформационно-напряженным состоянием материала. Постоянное изменение направления движения заставляет деформации в течение короткого времени принимать знакопеременные величины, изменяясь с растяжения на сжатие и наоборот. Такие условия приводят к ускорению усталостных процессов. [3].

Снизить величину сил трения в режиме реверса можно за счет используемого смазочного материала, а также толщины смазочной пленки на трущихся поверхностях.

Целью данной работы являлось установление возможности использования пластичных смазочных материалов с добавкой ультрадисперсного алмазографита в узлах с реверсивным трением. Эффективность применения смазочных композиций с ультрадисперсным алмазографитом оценивалось по величине силы трения, износа образцов, температуре трения.

Исследования проводились на машине трения по схеме «вал-полувтулка». Узел работал без пополнения смазочного материала в режиме реверсивного трения с углом качания 28° при скорости трения 2,58 см/с.

Вал изготавливался из стали 30ХГСНА, полувтулка (образец) – из стали 30ХГСА. рабочие поверхности образцов обрабатывались до шероховатости R_a = 0,12–0,65 мкм, поверхность ролика – R_a = 0,34–1,3 мкм, после термообработки твердость образцов HRC 30–32. Испытания проводились при удельном давлении в зоне трения до 18 МПа при заданном пути трения 60 м.

Для создания смазочных композиций использовался пластичный смазочный материал ЦИАТИМ-201. Вводимая в базовый смазочный материал твердая добавка представляла углеродсодержащий ультрадисперсный порошок, полученный детонационным методом в среде углекислого газа. Размер частиц порошка до 40 нм, доля графита – около 80 %, другая часть находится в виде высокодисперсной алмазоподобной фазы. Концентрация добавки в пластичных смазочных материалах составляла от 0,5 до 1,5 мас. %.

Определение эффективности наполнителя, его влияние на эксплуатационные свойства смазочных композиций, а также установление условий их применения в узлах с реверсивным трением выполнялись в соответствиях с методами рационального цикла трибологических испытаний.

Изображенные на рис. 1 графики показывают изменение коэффициента трения при использовании базовых смазочных материалов и созданных на их основе смазочных композиций.

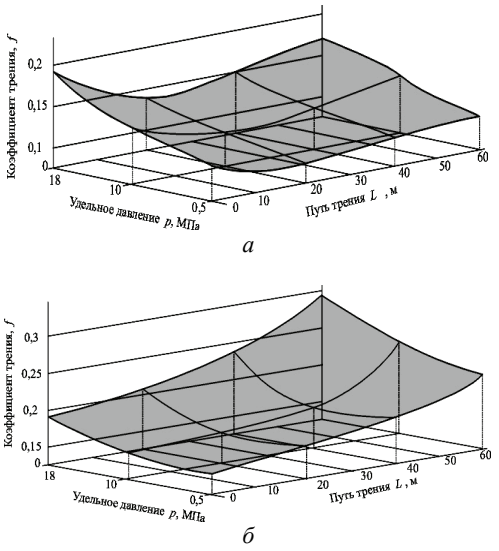


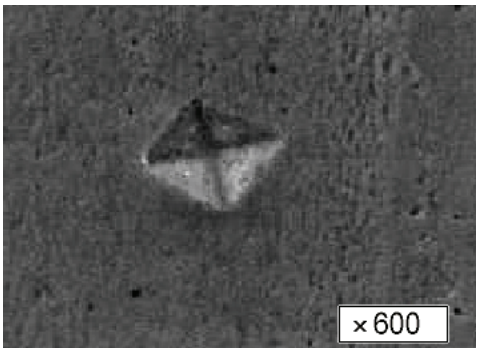
Рис. 1. Изменение коэффициента трения для смазочного материала ЦИАТИМ-201: а) без добавки УДПАГ; б) с добавкой УДПАГ

Износ образцов измерялся методом искусственных баз при нанесении на трущуюся поверхность углублений правильной формы.

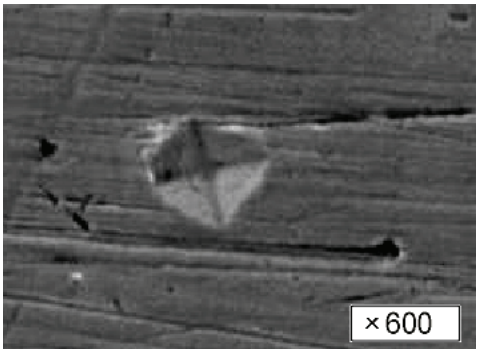
Так, на рис. 2 представлены фотографии состояния поверхностей трения, полученные после проведения испытаний со смазочным материалом без добавки и после её введения.

Оценка влияния смазочных материалов выполнялась также по состоянию дорожек трения на полувтулке. Определялась глубина повреждений, изменение величины шероховатости R_a/R_{a0} до и после испытаний, а также общее состояние поверхности. Исследования обнаружили, что по этим показателям введение ультрадисперсного алмазо-

графита приводит к качественному изменению микрорельефа трущейся поверхности.



а



б

Рис. 2. Поверхности полувтулки после испытаний со смазочным материалом ЦИАТИМ-201: а) без добавки УДПАГ; б) с добавкой УДПАГ

Анализ снимков, полученных после проведения испытаний, позволяет судить о том, что ультрадисперсные порошки алмазографита оказывают значительное влияние на микрорельеф поверхностей трения. Можно отметить заметное сглаживание неровностей, снижение количества раковин, царапин, следов коррозионного износа.

Рассмотрение других результатов, полученных в ходе проведения исследований, также позволяет сделать выводы об эффективности введения твердой добавки УДПАГ в пластичную смазку. После испытаний средняя величина отношения R_a/R_{a0} для смазочного материала без добавки составила R_a/R_{a0} = 2,7, при введении УДПАГ оно снизилось и равнялось R_a/R_{a0} = 1,61.

Результаты исследований позволили предположить причины снижения сил трения и уменьшения износа при реверсивном трении. Основная причина повышенного износа при реверсе – интенсивное развитие усталостных трещин, вызванное знакопеременными деформациями. Из условий пластичности можно установить определенные соотношения между возникающей на поверхности силы трения и пределами текучести на сжатие, растяжение и сдвиг, определяющие разрушение материала. В этих зависимостях сила трения наиболее всего влияет на сдвиговые напряжения, которые при смене направления движения приводят к частому пластическому деформированию.

В пределах одного хода наибольшие значения сил трения характерны для участков перемены направления движения. Замедление движения в этих зонах приводит к уменьшению толщины смазочной пленки, а иногда и к разрушению. Таким образом, наличие смазочного материала, способного значительно снизить силы трения, снижает величину внутренних напряжений и задерживает развитие усталостных трещин на участках перемены направления движения.

Вывод. Введение ультрадисперсного алмазографита снижает величину износа в 1,8−2,2 раза и уменьшает глубину повреждений трущейся поверхности на 24−28 %. Это позволяет продлить срок службы узлов трения в 1,5–2 раза по сравнению с базовыми смазочными материалами.

Литература

1. Евдокимов В.Д. Реверсивность трения и качество машин. Киев, «Техника», 1977. – 148 с.

2. Махутов Н.А. Конструкционная прочность, ресурс и техногенная безопасность / Н.А. Махутов: в 2 ч. − Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 2005. − Ч. 1. − 494 с.

ПЕРЕРАБОТКА ТИТАН-БОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

К.А Ефимова, Г.В. Галевский, В.В. Руднева
Сибирский государственный индустриальный университет, 654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, e-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Диборид титана TiB_2 – синтетический сверхтвердый, тугоплавкий, жаропрочный, износостойкий материал, востребованный для производства керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Сравнительно новым и значительным по объему направлением является применение его в электролитическом производстве алюминия в качестве компонента смачиваемого покрытия катодов электролизеров, защищающего их от разрушающего воздействия криолитоглиноземного расплава [1,2]. Для получения такого покрытия готовится водная суспензия, содержащая 68–70 % твердого (90 % – TiB_2, 10 % – Al_2O_3). Физическая и химическая связь между коллоидными частицами Al_2O_3 и частицами TiB_2 в суспензии приводит к образованию вязкоэластичного желеподобного состояния. Такой материал не выделяет воду и ведет себя после сушки как твердый. Суспензию наносят распылением или окрашиванием с промежуточной сушкой воздухом после нанесения каждого слоя. Общая продолжительность сушки составляет 24 часа. Покрытие толщиной 1,0–2,0 мм обеспечивает смачивание катода алюминием, имеет высокое сопротивление внедрению натрия, одновременно сочетает достаточную твердость, прочность на изгиб, износостойкость, сцепление с основой, способствует снижению катодного падения напряжения и повышению катодного выхода алюминия по току.

В зарубежной практике алюминиевого производства материалы для защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров поставляются фирмой «МОЛТЕК» и имеют торговые марки ТИНОР А, ТИНОР М и утолщенный ТИНОР. При толщине покрытия 1 мм расход TiB_2 составляет 2,3 кг/м^2 поверхности катода [2], что свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологической базы его производства. В настоящее время основным способом получения TiB_2 для смачиваемых катодных покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез [3]. Однако этот способ при относительной простоте технологического решения малопроизводителен и позволяет получать TiB_2 в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 3–10 мкм. Есть основания предполагать, что введение TiB_2 в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньше или сопоставимым с размером частиц Al_2O_3 (0,1–1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.

I. Плазменный синтез и характеристики диборида титана

По результатам моделирования взаимодействия сырьевого и плазменного потоков осуществлен выбор порошкообразного сырья и газов – восстановителя и теплоносителя. В качестве сырья и технологических газов использовались порошки титана (марки ПТМк, Ti н.м. 99,5 %, крупностью 0,5–5 мкм), его диоксид (марка Р-1, TiO_2 н.м. 99,0 %, крупность 1 мкм), бора (марка Б 99, Б н.м. 99,0 %, крупность – 1 мкм), природный газ (93,6 % CH_4), технический водород и азот.

Процесс синтеза диборида титана проводился в трехструйном прямоточном вертикальном плазменном реакторе и исследовался при мощности дугового разряда 80–150 кВт при расходе плазмообразующего газа $(4{,}6–9{,}0)\cdot10^{-3}$ кг/с, что соответствует начальной температуре плазменного потока 5 400–5 500 К. Массовая расходная концентрация составляла 0,10 кг порошка / кг плазмообразующего газа. Закалка продуктов синтеза осуществлялась азотом, подаваемым через закалочное кольцо, установленное на выходе из реактора. Температура закалки регулировалась изменением длины реактора. Расход закаливающего газа составлял $(1{,}0 – 2{,}0)\cdot10^{-3}$ кг/с.

Твердые продукты синтеза исследовались методами рентгеновского, химического, масс-спектрометрического, электронно-микроскопического, термогравиметрического анализов и методом БЭТ. Для решения различных задач исследования анализировались образцы, отобранные для предотвращения контакта с воздухом из плазменного потока металлическим водоохлаждаемым зондом, а также образцы нанопорошков из системы улавливания, отобранные после разгерметизации фильтров. Газообразные продукты и продукты термодесорбции исследовались хроматографическим методом.

Исследовались два технологических варианта, с использованием шихт различных составов: 1 – (Ti + B + H_2), 2 – (TiO_2 + CH_4 + B). При этом оптимизировалось содержание в продуктах синтеза диборида титана. Получены следующие уравнения, описывающие зависимость содержания диборида титана от основных технологических факторов:

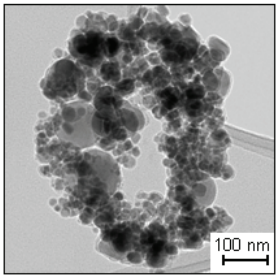
$$[TiB_2\ (1)] = – 412{,}41 + 0{,}09489T_0 + 2{,}196[B] + 0{,}1597\{H_2\} –0{,}00061T_0[B]; \quad (1)$$

$$[TiB_2\ (2)] = 4{,}59 + 0{,}0156\ T_0 + 0{,}00213T_з – 0{,}0688\{CH_4\} – 0{,}214[B]\cdot\{H_2\} \quad (2)$$

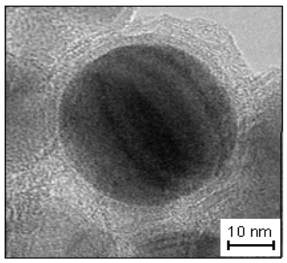
где T_0 – начальная температура плазменного потока (5 000–5 400 К); $T_з$ – температура закалки (2 600–2 800 К); [B] – содержание бора в шихте (100–120 % от стехиометрически необходимого); $\{CH_4\}$ – количество восстановителя (метана) (100–120 % от стехиометрически необходимого); $\{H_2\}$ – концентрация водорода в плазмообразующем газе (0–0,25 % об.).

Основные параметры синтеза и характеристики диборида титана представлены в таблице. Сопоставление двух вариантов синтеза позволяет выбрать в качестве более перспективного борирование титанового порошка. Нанопорошок диборида титана представлен агрегатами шаровидной формы размером 120–200 нм, образованных сообществом округлых частиц достаточного широкого размерного диапазона от 10 до 60 нм (рис. 1). Округлая форма наночастиц диборида титана показывает на возможность из образования по механизму «пар – расплав – кристалл», предположительно при взаимодействии «титанового» аэрозоля с бороводородами.

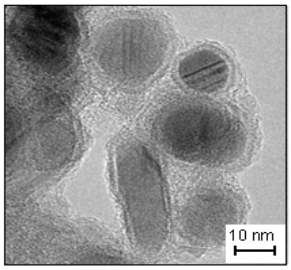
Предполагается, что по фазовому и химическому составам, уровню дисперсности, основным технологическим показателем предлагаемый способ получения диборида титана является конкурентоспособным и может занять лидирующее положение в производстве диборида для защитных смачиваемых алюминием катодных и гальванических композиционных покрытий



а



б



в

Рис. 1. Микрофотографии нанопоршка диборида титана (а – ансамбль частиц и агрегатов; б – морфологическая картина агрегата; в – отдельные частицы)

Установлена возможность получения диборида титана в наносостоянии из порошковых шихт титан – бор и диоксид титана – бор в условиях плазменных азотно – водородного и азотно – углеводородного потоков. Выявлен и обсужден механизм процессов боридообразования. Сопоставление двух вариантов синтеза позволяет выбрать в качестве более перспективного борирование титанового порошка. По фазовому и химическому составу, дисперсности диборида титана предлагаемый способ его получения является конкурентоспособным и может занять лидирующие положения в производстве этого материала для защитных смачиваемых алюминием катодных покрытий.

Таблица

Основные параметры синтеза и характеристики диборида титана

Параметры синтеза и характеристики диборида титана	Технологические варианты синтеза	
	1(Ti+B+H_2)	2(TiO2+B+CH4)
Состав газо – теплоносителя, % об., Азот; водород; природный газ (метан)	74,0; 25,0; 1,0	
Крупность титансодержащего сырья, мкм	0,5…4,0	0,2…1,0
Крупность борсодержащего сырья, мкм	0,25…0,40	
Количество бора в порошкообразной шихте, % от стехиометрического	100 – 120	
Количество восстановителя (метана), % от стехиометрического	–	100–120
Начальная температура плазменного потока, К	5 400	
Температура закалки, К	2 600–2 800	
Химический состав, %:		
TiB_2	92,0–93,0	90,05–91,30
свободный бор	1,30–1,15	1,91–1,04
титан свободный	1,91–1,45	–
углерод свободный	–	1,42–0,92
кислород	2,29–1,83	3,72–3,52
азот	2,05–1,92	2,26–2,11
летучие	0,45–0,65	0,64–1,11
Удельная поверхность, $м^2$/кг	46 000–48 000	35 000–37 000
Форма частиц	Округлая	
Окисленность порошков x10^7, кг $O_2/м^2$ удельной поверхности	3,82 – 4,98	9,51 – 10,63
Производительность по сырью, кг/ч	3,6	
Производительность по TiB_2, кг/ч	3,42	2,35
Интенсивность, кг/ч·$м^3$	1556	1070

Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России № 11.1531/2014/К.

Литература

1. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Технология. Электроснабжение. Автоматизация / Г.В. Галевский [и др.] – М: Флинта: Наука, 2008 – 528 с.

2. Serlire M., Oye H.A. Cathodes in Aluminum Electrolysis – Dusseldorf: Aluminum – Verlag, 2010. – 698 p.

3. Чанг Х., Де Нора В., Секхар Дж.А. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холл / пер. с анг. П.В. Полякова. – Красноярск: КрГУ, 1998 – 154 с.

ВВЕДЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ В МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Ф.К. Горбунов[1], В.А. Полубояров[1,2], Л.В. Волоскова[1], Л.К. Бердникова[1], А.М. Абрамова[1]
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН),
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», 630073, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20
e-mail: f1123723@yandex.ru

Многофазные композиты полимеров с наноструктурами органических, неорганических и полимерных добавок сейчас привлекают пристальное внимание фундаментальных ученых и практиков-прежде всего в связи с тем, что новые материалы по сравнению с обычными композитами полимеров обладают улучшенными физико-механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными свойствами, могут обладать повышенной химической стойкостью, что делает их новым, коммерчески интересным классом инженерных пластмасс. В последнее десятилетие очень активно развивается именно прикладное направление технологии получения нанокомпозитов различных полимеров, содержащих различные добавки с размерами частиц 1–100 нм.

В настоящем сообщении приведены результаты по изменению физико-механических свойств полимеров путем варьирования размеров зерен кристаллизации полимеров введением малых добавок веществ, частицы которых являются зародышами кристаллизации полимера. Меняя количество зародышей, можно менять размеры зерен полимера. Повышение прочности полимера достигается при измельчении зерна и описывается законом Холла-Петча [1; 2]: при уменьшении среднего размера зерна в 3–5 раз происходит увеличение твердости материала, при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна более чем в 10 раз – увеличение пластичности. Если в традиционной методике модифицирования полимеров частицы вводят в раствор или расплав материала, то в случае полиуретанов данный подход неприменим, так как большинство полиуретанов относятся к сшитым полимерам, которые не подвергаются растворению и плавлению без разложения, поэтому введение модификаторов в их структуру осуществляют на стадии синтеза полимера.

Композиционные материалы на основе пенополиуретанов

Пенополиуретаны (ППУ) относятся к термореактопластам или сшитым полимерам, поэтому модифицирование их в расплаве или растворе невозможно. Модифицирование ППУ проводили в процессе синтеза, когда исходные компоненты находились в жидком состоянии (рис. 1). Наполнители вводили в изоцианат, так как он в своей структуре содержит реакционно-способную изоцианатную (~NCO) группу, по которой идет основная реакция синтеза, что способствует равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице.

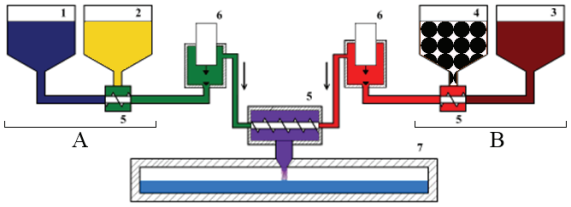


Рис. 1. Технологическая схема синтеза КМ на основе ППУ: 1 – полиол; 2 – сшиватель; 3 – изоцианат; 4 – наполнитель; 5 – смесительная камера; 6 – дозатор; 7 – герметичная форма

На рис. 2 представлены изменения физико-механических свойств модифицированных ППУ, в зависимости от концентрации и дисперсности наполнителя. Физико-механические показатели исходного (немодифицированного) ППУ следующие: плотность – 0,46 г/см^3, прочность на растяжение – 1,8 МПа, относительное удлинение – 250 %, остаточное удлинение – 4,6 %, истираемость – 0,71 мм^3/м.

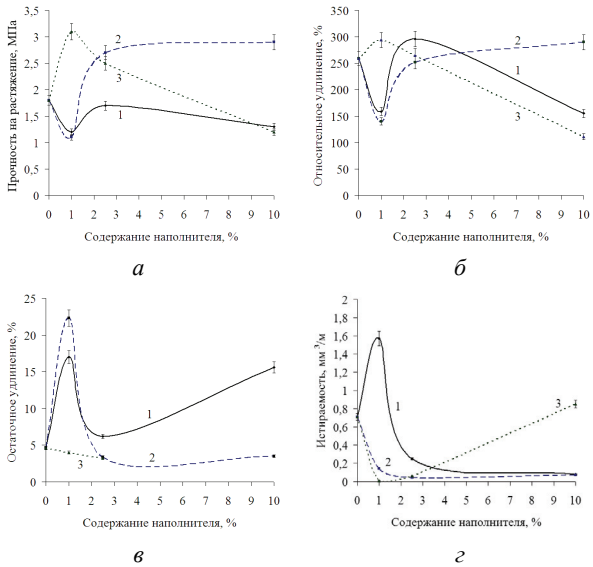


Рис. 2. Зависимости физико-механических характеристик (а – прочность; б – относительное удлинение; в – остаточное удлинение; г – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения корундом ($d_{ср}$ ~ 880, 75, 40 нм)

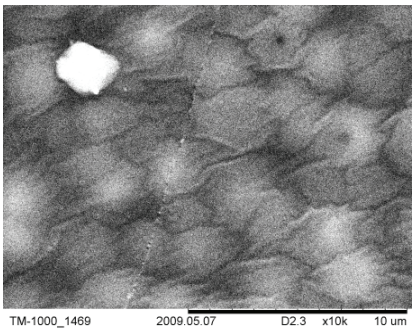
Из рис. 2 видно, что введение в ППУ корунда ($d_{ср}$ ~ 40 нм) в количестве 1 мас. % приводит к уве-

личению прочности на растяжение более чем на 70 % (рис. 2, *а*, кривая 3), относительному удлинению на 14 % (рис. 2, *б*, кривая 3), износостойкости примерно в 70 раз (рис. 2, *г*, кривая 3), к снижению остаточного удлинения на растяжение на 13 % (рис. 2, *в*, кривая 3) относительно немодифицированного ППУ.

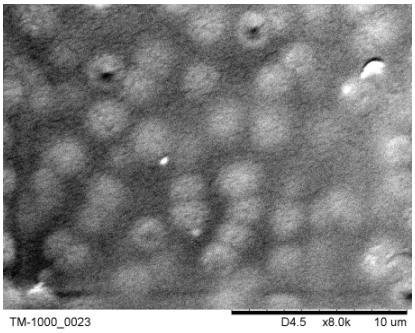
Композиционные материалы (КМ) на основе ППУ и корунда с $d_{ср}$ ~ 75 и 880 нм достигают похожих физико-механических показателей (рис. 2, кривые 1, 2 соответственно) при содержании модификатора в количестве 2,5 мас. %.

Изменения таких немаловажных эксплуатационных характеристик КМ, как остаточное удлинение (рис. 2, *в*, кривая 3), истираемость (рис. 2, *г*, кривая 3) в результате модифицирования ППУ корундом со средним размером частиц ~ 40 нм в количестве 1 мас. % коррелируют с другими физико-механическими показателями: плотностью, прочностью на растяжение и относительным удлинением.

Изменение физико-механических свойств КМ на основе ППУ обусловлено структурными изменениями полимера, происходящими в присутствии керамических наночастиц. Средний размер зерен полимера (ЗП) немодифицированного ППУ составляет ~ 3 мкм (рис. 3, *а*). Введение корунда со средним размером ~ 40 нм в количестве 1 мас. % приводит к формированию ЗП правильной сферической формы и уменьшению их размера до ~ 2 мкм и менее (рис. 3, *б*), что обеспечивает образование более однородной структуры и приводит к улучшению служебных характеристик.



а



б

Рис. 3.Микрофотографии ППУ: а – немодифицированный образец; б – модифицированный корундом ($d_{ср}$ ~ 40 нм, 1 мас. %)

Образование более однородной структуры полимеров можно объяснить тем, что высокодисперсные, нерастворимые в полимере вещества выступают в качестве искусственных зародышеобразователей (структурообразующих центров), при оптимальной концентрации которых происходит уменьшение размеров зерен полимера (рис. 3, *б*) вследствие того, что большое количество зерен ограничивает рост друг друга (рис. 4).

Если вводимые модификаторы равномерно распределены в массе полимера, и их частицы изолированы друг от друга, то одна частица будет являться одним структурообразующим центром. Но если модификатора в массе полимера содержится столько, что его частицы не могут быть равномерно распределены и изолированы друг от друга, то в результате высокой поверхностной энергии происходит их слипание с образованием агрегатов (рис. 4, *д*). Агрегаты, также как и первичные частицы, стремятся изолированно распределяться в структуре полимера, но их размер существенно больше, а следовательно, количество – меньше.

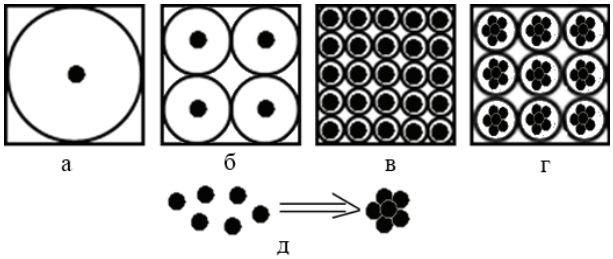


Рис. 4. Зависимость изменения размера ЗП от количества структурообразующих центров: а – один; б – два; в – равномерно распределены; г – агрегированные частицы; д – процесс агрегации частиц

Таким образом, введение керамических наночастиц корунда в оптимальном количестве в структуру композитов приводит к уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, к упрочнению материалов.

Литература

1. Hall, E. O. Deformation and ageing of mild steel / E. O. Hall // Proceedings of the Physical Society of London. – 1951. – ser. B. – V. 64, № 1. – P. 747–753.

2. Petch, N. J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // Journal Iron and Steel Institute. – 1953. – V. 174. – P. 25–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ РЕЗАНИЕМ ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

М.А. Воеводина
Хакасский технический институт Сибирского федерального университета, 655017,
г. Абакан, Республика Хакасия

В связи с высокими механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками присущих отливкам из чугуна с шаровидным графитом (ЧШГ) [1; 2], сравнимых со свойствами легированных сталей, нашло его широкое применение в различных отраслях промышленности. Отливки из ЧШГ могут заменять даже поковки ответственного назначения из легированных сталей, таких например, как тяжелонагруженные коленчатые валы дизельных двигателей, блоки автомобильных двигателе и др., к которым предъявляются высокие требования по статической и усталостной прочности.

Однако при всех его преимуществах ЧШГ относится к труднообрабатываемым при обработке резанием материалам, что приводит к повышенному износу, а следовательно, и к расходу режущего инструмента [3; 4]. Абразивный износ инструмента заключается в следующем: стружка внедряется в рабочую поверхность инструмента и путем микроцарапаний удаляет металл с этой поверхности.

Причина этого заключается в том, что сфероидизирующие графит модификаторы, такие как Mg, РЗМ и др., одновременно являются и сильными раскислителями и десульфураторами, в результате чего чугун загрязняется неметаллическими включениями, состоящими из сульфидов, нитридов, силицидов и оксида магния, обладающих высокой прочностью [5], что и приводит к повышенному износу режущего инструмента.

С целью очистки жидкого чугуна от указанных химических соединений при производстве отливок из ЧШГ успешно применяется фильтрования расплава при заливке в форму [6; 7], включая при совмещении модифицирования чугуна магнием и нанопорошком нитрида бора [8], в результате чего содержание серы в ЧШГ уменьшилось с 0,040 до 0,025 % (в 1,6 раза), а временное сопротивление $\sigma_в$ повысилось с 382 до 480 МПа (на 25,65 %).

В приведенных выше работах в качестве фильтрующего материала применяли гранулы магнезита $MgCO_3$ диаметром 10–15 мм, полученные окатыванием порошкообразного магнезита в барабанном грануляторе, с последующим плакированием их легкоплавким криолитом Na_3AlF_6 [9]. В качестве связующего использовали водный раствор жидкого стекла Na_2SiO_3

При этом наиболее высокое временное сопротивление $\sigma_в$ отливок из ЧШГ было получено при совмещении модифицирования чугуна магнием и нанопорошком нитрида бора α-BN (белый) с последующей фильтрацией [8].

Что касается сложностей с обработкой резанием, то еще в нашей ранней работе [7] было установлено, что в результате фильтрования ЧШГ уменьшается износ режущего инструмента, применяемого при обработке полученных из него отливок.

В настоящей работе было проведено исследование по обрабатываемости ЧШГ с использованием методики, близкой к описанной в работе [8].

Исходя из опыта применения нанопорошков химических соединений в качестве модификатора для повышения свойств чугуна [9], исследуемый чугун дополнительно модифицировали нанопорошком нитрида бора BN, который вводили в расплав (до 0,05 мас. %) в объеме алюминиевого прутка, полученного экструзией композиции, состоящей из гранул, или частиц алюминия, и нанопорошка BN [10; 11].

В качестве объекта исследования был принят ЧШГ марки ВЧ 45 (ГОСТ 7293-85) при содержании углерода 2,7…3,8 % С, временном сопротивлении $\sigma_в$ = 480 МПа и пределе текучести $\sigma_{0,2}$ = 335 МПа, из которого отливали цилиндрические заготовки ∅ 40 мм (после предварительной обточки – 35 мм). В работе использовали универсальный токарно-винторезный станок модели 1К62.

Исследования проводили при продольном точении резцами, оснащенными пластинками из твердого сплава ВК8 без охлаждения в диапазонах скорости резания 100…200 м/мин, подачи – 0,15…0,3 мм/об и глубине резания – 1,0…2,0 мм.

Геометрические параметры проходного резца: $\gamma = -4^o$; $\alpha = 10^o$; $\varphi = 45^o$; $\varphi_1 = 15^o$. Для оценки износа резца применяли инструментальный микроскоп МБИ-1.

Наиболее распространенной является оценка обрабатываемости материала *по производительности.* Критерием является скорость резания, при которой достигается заранее заданная стойкость инструмента. Используют критерий $i > 60$ – это скорость резания, при которой достигается 60-минутная стойкость режущего инструмента до регламентируемого износа, м/мин. Критерий v60 является абсолютным показателем обрабатываемости.

В результате проведенного исследования при соблюдении рекомендуемых режимов резания было установлено, что при обработке заготовок из ЧШГ В45 износ резцов с твердосплавными пластинками ВК8 практически отсутствует. Причем, при обработке ЧШГ, модифицированного магнием и дополнительно нанопорошком нитридом бора можно было применять максимальные скорости резания и подачи, более высокие, чем при модифицировании только магнием. Изучение микроструктуры показало, что наиболее вероятной причиной этого является более мелкая структура в ЧШГ всех фазовых составляющих, что, кстати, проявляется и в более высоком уровне механических свойств. Это можно

связать с исключительно малыми размерами наночастиц нитрида бора BN. Согласно основополагающей работе А. Эйнштейна [13] частицы такой наноразмерности обладают исключительно высокой седиментационной устойчивостью из-за своих малых размеров (до 100 нм) и высокой удельной поверхности, и находятся в металлической жидкости во взвешенном состоянии, участвуя в броуновском движении [14]. В указанных работах показано, что для частиц размером даже до 1 мкм энергии броуновского движения достаточно для того, чтобы они находились в постоянном движении и не оседали под действием силы тяжести. Поэтому частицы НП, можно сказать, обладают двойным модифицирующим воздействием: во-первых, они служат центрами кристаллизации, а во-вторых, будучи весьма многочисленными по количеству блокируют диффузию соответствующих атомов (кластеров, блоков) к зарождающимся и растущим кристаллам, что в конечном счете способствует формированию мелкокристаллической структуры литых изделий.

В результате обработки жидкого чугуна магнием и нитридом бора размеры графитовых глобул оказались существенно меньшими, чем при модифицировании только магнием. По-видимому, это может быть связано с близостью кристаллических характеристик графита и нитрида бора, в связи с чем частицы нанопорошка нитрида бора могут служить дополнительными центрами кристаллизации согласно известному принципу ориентационного и размерного соответствия П.Д. Данкова [15], который нашел подтверждение и на чугуне в работе [16]: «возникающая при кристаллиации кристаллическая решетка новой фазы сопрягается с кристаллической решеткой исходной фазы подобными кристаллическими плоскостями, параметры которых отличаются друг от друга минимально». Так, графит и α-BN имеют гексагональную кристаллическую решетку и близкие параметры решеток: графит: a = 0,24612 нм, *c* = 0,67079 нм, пространственная группа C_6/mmc, нитрид бора: a = 0,2504 нм, *c* = 0,6661 нм, пространственная группа $P6_3$/mmc.

Что касается образующейся при точении, то ее можно отнести к так называемой «сегментной», которая легко дробится при точении. Точно такая же стружка наблюдается и в работе [4] при обработке чугуна типа CGI (compacted graphite iron) при подаче 0,1 мм/об и скорости резания 100 м/мин.

Литература

1. Гольдштейн, Я.Е., Мизин, В.Г. Инокулирование железо-углеродистых сплавов. – М.: Металлургия, 1993. – 416 с.

2. Doru M. Stefanescu. Solidification and modeling of cast iron – A short history of the defining moments // Materials Science and Engineering: A, Volumes 413-414, 15 December 2005. – P. 322–333.

3. Heck M., Ortner H.M., Flege S., Reuter U., Ensinger W. Analytical investigations concerning the wear behaviour of cutting tools used for the machining of compacted graphite iron and grey cast iron // International journal of refractory metals & hard materials, 2008. – V. 26, Issue 3. – P. 197–206.

4. Grzesik W., Kiszka P., Kowalczyk D., Rech J., Claudin Ch. Machining of Nodular Cast Iron (PF-NCI) Using CBN Tools // Procedia CIRP. – 2012. – V. 1. – P. 483–487.

5. Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh, Masashi Kawakami, Hisashi Imai. Powder metallurgy magnesium composite with magnesium silicide in using rice husk silica particles // Powder Technology, 13 February 2009. – V. 189, Issue 3. – P. 399–403.

6. Mohammed W.M., Ng E., Elbestawi M.A. Modeling the effect of compacted graphite iron microstructure on cutting forces and tool wear // CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2012. – V. 5. – P. 87–101.

7. Тен Э.Б., Воеводина М.А. Фильтрование расплава высокопрочного чугуна // Литейное производство. – 1993. – № 7. – С. 5–8.

8. Клемешев А.Г., Рябов А.В. Обрабатываемость резанием высокопрочных чугунов при ремонте городского электротранспорта // Научно-технический сборник «Коммунальное хозяйство городов». Серия «Технические науки». – 2003. – № 51. – С. 190–195.

9. Воеводина М.А., Крушенко Г.Г. Повышение качества отливок из чугуна с шаровидным графитом путем фильтрования расплава // Технология металлов. – 2012. – № 7. – С. 43–48.

10. Крушенко Г.Г., Воеводина М.А. Получение чугуна с шаровидным графитом с повышенной прочностью в результате модифицирования расплава магнием и нанопорошком нитрида бора и фильтрации // Нанотехника. – 2011. – № 3. – С. 61–64.

11. Воеводина М.А., Крушенко Г.Г. Повышение качества отливок из чугуна с шаровидным графитом путем фильтрования расплава // Технология металлов. – 2012. – № 7. – С. 43–48.

13. Einstein A. Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Warme geforderte Bewegung von in ruhenden Fluessigkeiten suspendierten Teilchen // Annalen der Physik Mai 1905 (ser. 4). – B. 17. – S. 549–560.

14. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. – М.–Л.: ОНТИ, 1936. – 197 с.

15. Данков П.Д. Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 230 с.

16. Сильман Г.И. Термодинамика и термокинетика структурообразования в чугунах и сталях. – М.: Машиностроение, 2007. – 302 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ НАПЫЛЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

[1]И.С. Батраев, [1]А.И. Коваленко, [1]Д.К. Рыбин, [2]А.В. Ухина, [1,3]Е.А. Черняев, [3]А.А. Гридасова, [1,2]Д.В. Дудина, [2]М.А. Корчагин, [1]В.Ю. Ульяницкий

[1]Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

[2]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 630128, Россия

[3]Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630073, Россия

Детонационное напыление является перспективным методом получения покрытий из порошков. Новые установки детонационного напыления позволяют гибко варьировать параметры процесса и управлять фазовым составом и микроструктурой покрытий [1–4]. Для получения покрытий могут быть использованы порошки с нанодисперсными включениями, которые будут сохраняться в покрытии при напылении в твердом состоянии или благодаря малому времени пребывания частиц при высокой температуре и быстрому охлаждению напыленных слоев.

В данном докладе представлены результаты исследований формирования микроструктуры композиционных покрытий с медной матрицей и металлокерамических покрытий на основе титана и его соединений, в которых дисперсные включения были введены ex situ при получении порошка или образовались в результате химических реакций в процессе детонационного напыления.

На примере системы «медь-наноалмазы» показана возможность использования порошков наноалмазов в качестве упрочняющей фазы покрытий с металлической матрицей. В последние годы отмечается интерес к композитам с металлической матрицей, упрочненных наноалмазами; так, в работах [5–6] получение компактных материалов и покрытий из порошков проводилось методами электроискрового спекания и холодного газодинамического напыления соответственно.

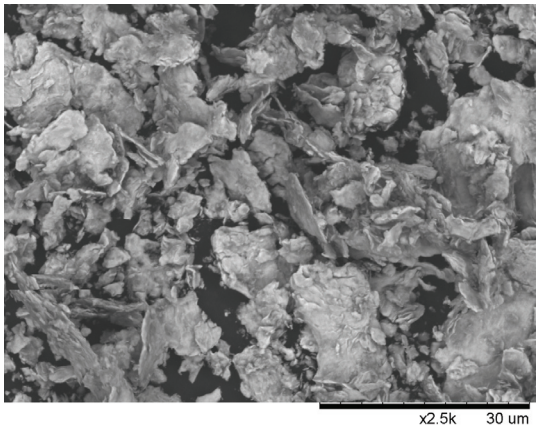
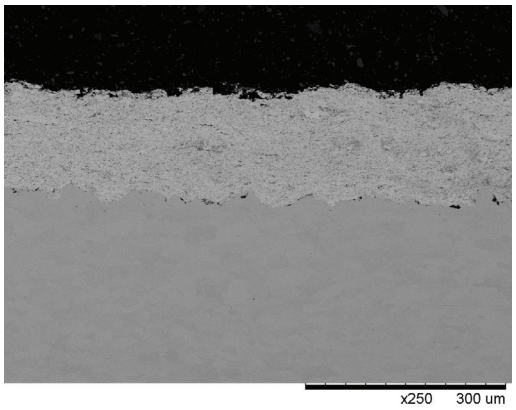


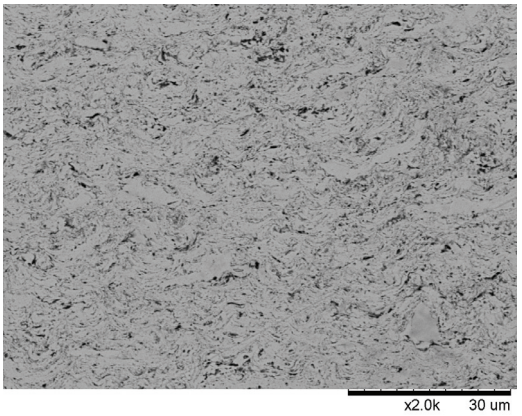
Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц композиционного порошка «медь-наноалмазы», полученного обработкой смеси в планетарной шаровой мельнице

Поведение систем «металл-наноалмазы» в условиях детонационного напыления ранее не исследовалось. Нами проведены исследования формирования покрытий из композиционного порошка с содержанием наноалмазов 30 об. % в медной матрице, полученного механической обработкой смеси в планетарной шаровой мельнице (рис. 1).

Покрытия были получены при соотношении O_2/C_2H_2 = 1,1, заполнениях ствола 30–50 % и при использовании азота в качестве газа-носителя. При заполнении ствола 30 % в покрытии образовывались трещины в области, прилегающей к стальной подложке. При заполнении 50 % микроструктура покрытия была неравномерной. Заполнение 40 % оказалось оптимальным для получения покрытий с равномерной микроструктурой при отсутствии трещин и отслаивания на границе с подложкой (рис. 2).



а

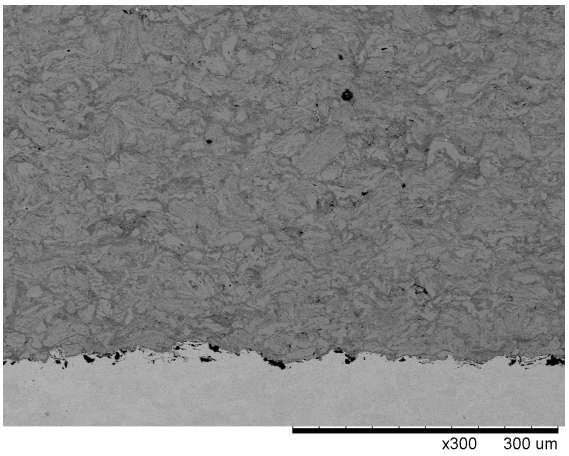


б

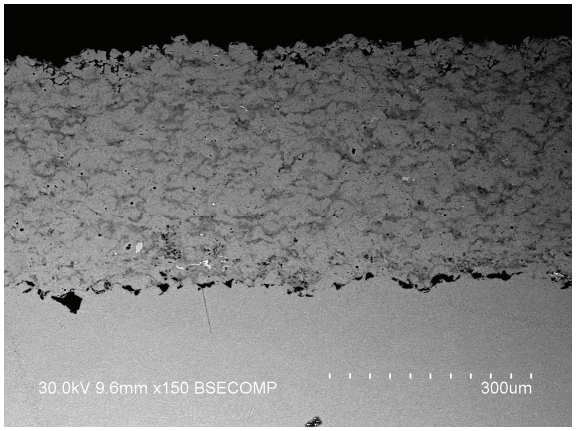
Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения *поперечного сечения (а) и микроструктуры (б) покрытия «медь-наноалмазы», полученных детонационным напылением при заполнении ствола 40 %, O_2/C_2H_2 = 1,1*

В работе представлен сравнительный анализ микроструктуры покрытий, полученных напылением

композиционного порошка Ti–TiC_x, содержащего наночастицы карбида титана, и покрытий, полученных напылением металлического титана. На рис. 3 представлена микроструктура покрытий Ti-TiN_vC_w, полученных из соответствующих порошков. Детальный анализ поведения металлического титана при детонационном напылении в различных условиях представлен в работе [7].



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения покрытий, полученных напылением композиционного порошка Ti-TiC_x, содержащего наночастицы карбида титана (а), и покрытий, полученных напылением металлического титана (б)

При напылении металлического титана карбонитрид титана образуется в результате взаимодействия титана с азотом (газ-носитель) и углеродом (напыление в сильно восстановительных условиях, кислородно/углеродный баланс исходной смеси составлял порядка 0,7). Покрытия, полученные из металлического титана и композиционного порошка Ti–TiC_x, имеют сходные фазовый состав (содержание фазы металлического титана 25 мас. % из данных количественного рентгенофазового анализа) и микроструктуру, что указывает на целесообразность получения данных металлокерамических покрытий напылением металлического титана для сокращения числа операций (отсутствует необходимость предварительного синтеза частиц-включений в матрице титана при приготовлении порошка).

На примере системы Ti_3SiC_2–Cu обсуждаются вопросы межфазного взаимодействия при детонационном напылении композиционных порошков. Данные результаты были получены при напылении нанокомпозита 20 об. % Ti_3SiC_2–Cu, содержащего наночастицы силикокарбида титана, распределенные в наноструктурной матрице меди [8]. В покрытиях возможно сохранение нанодисперсного Ti_3SiC_2 при напылении в «холодных» условиях, исключающих плавление меди. При взаимодействии Ti_3SiC_2 с медью в покрытиях образуются наночастицы карбида титана.

В докладе также представлены данные по микротвердости покрытий и обсуждены зависимости микротвердости от микроструктуры, фазового состава и условий напыления. Твердость детонационных покрытий с медной матрицей, полученных в данной работе, в 1,7–2,7 раз больше твердости покрытий, полученных напылением металлической меди (100 HV) в тех же условиях.

Благодарность

Работа выполняется при частичной поддержке РФФИ, проект 15-33-20061 мол_а_вед (исследования детонационных покрытий «медь-наноалмазы»).

Литература

1. Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. // J. Thermal Spray Technol. – 2011. – V. 20. – P. 791–801.

2. Smurov I., Ulianitsky V. // Surf. Eng. – 2011. – V. 27. – P. 557–59.

3. Dudina D.V., Batraev I.S., Ulianitsky V.Y., Korchagin M.A. // Ceramics Intl. – 2014. – V.40. – P. 3253–3260.

4. Dudina D. V., Batraev I. S., Ulianitsky V.Yu. // In: Metal Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering. Ed. J. Paulo Davim, De Gruyter, Berlin, Germany. – 2014. – P. 103–122.

5. Hanada K., Yamamoto K., Taguchi T., Ōsawa E., Inakuma M., Livramento V., Correia J.B., Shohoji N. // Diamond & Related Mater. – 2007. – V. 16. – P. 2054–2057.

6. Woo D. J., Sneed B., Peerally F., Heer F. C., Brewer L. N., Hooper J. P., Osswald S. // Carbon. – 2013. – V. 63. – P. 404–415.

7. Ulianitsky V.Yu., Dudina D.V., Batraev I.S., Kovalenko A.I., Bulina N.V., Bokhonov B.B. // Surf. Coat. Technol. – 2015. – V. 261. – P. 174–180.

8. Dudina D.V., Batraev I.S., Ulianitsky V.Yu., Bulina N.V., Korchagin M.A., Bataev I. A., Moreira Jorge Jr.J.A. // Thermal Spray Technol. – 2014. – V. 23. – P. 1116–1123.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И.А. Маркевич[1], *Г.Е. Селютин*[1], *Н.А. Дрокин*[2], *А.Г. Селютин*[3], *В.Л. Кузнецов*[3]
[1]Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: sgend@icct.ru
[2]Институт физики им. Л.В. Киренского, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: drokin@iph.krasn.ru
[3]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 5, e-mail: kuznet@catalysis.ru

Одним из наиболее перспективных полимерных конструкционных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который относится к новому поколению полимеров. Такой материал обладает рядом уникальных физико-механических и химических свойств, дающих возможность широкого его применения в различных технологических сферах деятельности. Основными его достоинствами являются низкий коэффициент трения, рекордно высокая ударная прочность, высокая стойкость к абразивному истиранию, стойкость в большинстве агрессивных сред, а также рекордно низкая температурная хрупкость. К тому же переработка и утилизация СВМПЭ отвечает современным нормам экологической безопасности.

За счет применения нанотехнологических подходов возможно создание принципиально новых композиционных материалов на основе СВМПЭ [1; 2]. Модифицированием СВМПЭ проводящими углеродными нанотрубками (УНТ) можно получить как проводящие [3], так и непроводящие материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (ДП) [4]. Причем электрические свойства зависят от характера распределения УНТ в полимерной матрице. При этом механические свойства произведенных композитов могут совпадать со свойствами исходного полимера или превосходить их.

Целью данной работы было получение и иссле- дование диэлектрических и электропроводящих композиционных материалов на основе УНТ и СВМПЭ.

I. Получение образцов и методика измерения

В настоящей работе использовались СВМПЭ компании Braskem (молекулярная масса $6{,}4\cdot10^6$г/моль), многостенные углеродные нано-трубки (МУНТ) со средним диаметром 7 нм, синтезированные в ИК СО РАН, с чистотой продукта 99 % [5].

Для получения электропроводящих образцов применялись три различные методики введения МУНТ в полимерную матрицу:

1) пропитка порошка СВМПЭ суспензией МУНТ в толуоле;

2) механоактивация сухой смеси СВМПЭ и МУНТ в планетарной мельнице АГО-2. Механоактивация порошков осуществлялась при скоростях вращения барабана 1 290 об/мин (М1) и 2 220 об/мин (М2), время обработки – 5 минут;

3) полимеризацией полиэтилена на поверхности углеродных нанотрубок (*in situ* полимеризация [6]).

Образцы изготавливались методом горячего прессования. В первых двух случаях изготовлены образцы диаметром 45 мм и толщиной 0,8 мм с содержанием МУНТ – 0,5; 1; 5; и 10 вес. %. В третьем случае образец изготовлен с содержанием МУНТ 10 вес. % диаметром 17 мм и толщиной 1,3 мм.

С целью получения диэлектрического материала с повышенной ДП применялась ультразвуковая обработка аппаратом ««Волна-М» УЗТА-1/22-ОПД» смеси СВМПЭ и МУНТ в органическом растворителе (ксилоле). Интенсивность ультразвукового воздействия составляла 60–100 Вт/см^2. Горячим прессованием изготовлены таблетки нанокомпозита диаметром 17 мм и толщиной ~1,5 мм. Получены 4 образца с весовыми содержаниями МУНТ: 1 %, 4 % (два образца № 1 и № 2) и 8 %.

Среднее время ультразвуковой обработки суспензии МУНТ и смеси СВМПЭ+МУНТ в ксилоле составляло 30 минут. Образцы композита с содержанием МУНТ 4 % № 1 и № 2 отличаются условиями обработки ультразвуком. Для № 2 время диспергирования суспензии МУНТ и смеси СВМПЭ+МУНТ в ксилоле увеличено на 10 минут, а интенсивность ультразвукового воздействия на 20 %.

Для определения удельного сопротивления проводящего нанокомпозита образец зажимался между обкладками латунного конденсатора диаметром 14 мм. На обкладки конденсатора подавалось пере- менное напряжение малой частоты 1 кГц, для уменьшения роли контактной разности потенциа- лов в плоскости соприкосновения металл-композит. Измерялась величина омического сопротивления R заполненного конденсатора. Значения удельного сопротивления ρ рассчитывались по формуле

$$\rho = \frac{RS}{l}, \qquad (1)$$

где R – сопротивление; S – площадь обкладок конденсатора; l – толщина образца.

С этой же целью использовался четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления. В качестве зондов выступали четыре металлических иглы, касающиеся поверхности исследуемого образца. Расстояние между иглами составляло 1 мм.

Регистрировалась разность потенциалов между двумя внутренними зондами, и рассчитывалось удельное сопротивление ρ_4 для проводящих образцов

$$\rho_4 = \frac{2\pi dU}{I}, \qquad (2)$$

где d – расстояние между зондами; U – разность потенциалов; I – ток цепи.

Измерение ДП полимерного композита проводилось при комнатной температуре с использованием измерительной системы WK4270, работающей в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц, по методике измерения полного комплексного сопротивления (импеданса), разработанной в лаборатории электродинамики и СВЧ электроники Института физики СО РАН им. Л.В. Киренского. Для измерений импеданса поверхности образцов металлизировались индием.

В СВЧ-области измерение ДП проводилось резонансным методом с использованием коаксиального резонатора, работающего на отражение.

Дополнительно образцы композита с содержанием МУНТ 4 % (№ 1 и № 2) исследовались методом рентгенофазового анализа в СЦСТИ ИЯФ СО РАН на станции «Прецизионная дифрактометрия». Используемая длина волны составляла 1,54 Å. Анализ рентгенограмм проводился на основании метода Ритвельда [7] в программе MAUD [8] .

II. Результаты измерений и их обсуждение

Проводящие нанокомпозиты

В табл. 1 представлены результаты расчетов удельного сопротивления для обеих методик.

Таблица 1

Удельное сопротивление образцов нанокомпозита

Способ введения	УНТ вес. %	ρ, Ом·м	ρ_4, Ом·м
1)	5	4,8	2,2
1)	10	1,9	3,1
2)	0,5 (M1)	415,1	17,6
2)	1 (M1)	50,1	4,3
2)	5 (M1)	1,9	0,4
2)	10 (M1)	1,4	0,1
2)	0,5 (M2)	197,4	19,2
2)	1 (M2)	68,7	3,1
2)	5 (M2)	2,2	0,1
2)	10 (M2)	1	0,1
3)	10	0,5	-------

Измерения показали, что образцы, приготовленные пропиткой СВМПЭ, с концентрацией 0,5 и 1 % не проводят ток.

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации МУНТ удельное сопротивление уменьшается. Также видно, что сопротивление ρ образцов, изготовленных механоактиваией, измеренное зажатием образцов в конденсаторе, на порядок больше, чем показания, полученные четырехзондовым методом ρ_4. Однако для образцов, приготовленных пропиткой порошка полиэтилена суспензией МУНТ, величины сопротивления отличаются не более чем в 2 раза.

Наиболее проводящим оказался образец, приготовленный третьим методом (*in situ*), ρ = 0,5 Ом·м.

Проанализировать влияние способа введения МУНТ в полимерную матрицу на электропроводность материалов можно с помощью диаграммы, изображенной на рис. 1.

Для удобства зависимость представлена в логарифмическом масштабе, а удельное сопротивление ρ, полученное измерением на конденсаторе, имеет единицы измерения Ом·см.

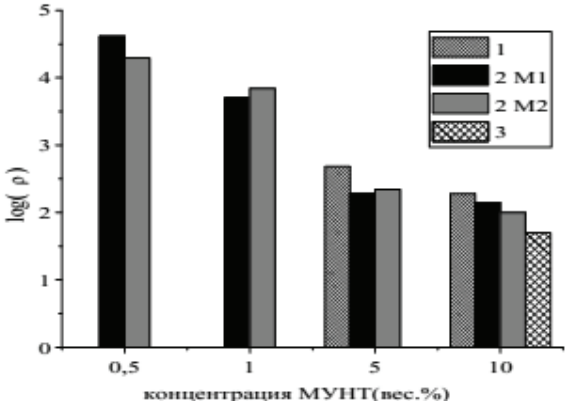


Рис. 1. Диаграмма зависимости lgρ-концентрация МУНТ

На диаграмме (рис. 1) наглядно видно уменьшение удельного сопротивления образцов с увеличением концентрации МУНТ, а также, что образец 3), приготовленный методом *in situ*, имеет наименьшее среди остальных сопротивление.

Рассматривая диаграмму на рис. 1, заметно, что образы, приготовленные пропиткой СВМПЭ, имеют большее удельное сопротивление по сравнение с другими образцами с концентрацией МУНТ 5 и 10 %. Проводимость образцов, полученных пропиткой, с содержанием МУНТ 0,5 и 1 % оказалась несоизмеримо малой.

Существенные различия в результатах расчета удельного сопротивления двух способов измерения объясняются неоднородностью распределения МУНТ в полимерной матрице. Например, омическое сопротивление разных точек образцов, приготовленных механоактивацией, может отличаться более чем в 10 раз. Неоднородность распределения МУНТ в СВМПЭ объясняется тем, что механическая обработка в планетарной мельнице не способна разрушить кластеры углеродных нанотрубок. Введение МУНТ в полимер происходит за счет вдавливания рабочими стальными шарами крупных агрегатов наночастиц в микрометровые пластичные гранулы полиэтилена. Такой процесс обработки не может обеспечить изотропное распределение МУНТ по всему объему матрицы, как следствие, формируется не одинаковое среднее число контактов между агрегатами МУНТ в отдельных участках объема материала и различия в проводимости этих участков.

Омическое сопротивление разных точек образцов, полученных первым способом введения МУНТ, отличается не более чем в 2 раза. Различие в значениях удельного сопротивления двух методов измерения является двукратным. Методом пропитки порошка СВМПЭ суспензией МУНТ удается достигнуть более однородного распределения наполнителя по объему материала, т.к. агрегаты наночастиц свободно проникают в пространство между микрометровыми гранулами полиэтилена, заполняя его равномерно. Этим же объясняется неспособность

материалов с концентрацией менее 1 % проводить ток: агрегаты распределяются по свободному объему между гранулами СВМПЭ равномерно и из-за малой концентрации МУНТ не имеют контактов друг с другом.

Сравнивая результаты измерения проводимости образцов, полученных тремя способами введения МУНТ в полимер, видно, что для получения проводящих композиционных материалов с концентрацией МУНТ до 1 % метод пропитки порошка СВМПЭ суспензией МУНТ не применим, т. к. эти образцы не проводят ток, в отличие от механоактивированных.

Для образцов с концентрацией 5 и 10 %, полученных механоактивацией, проводимость оказывается в среднем в 2 раза больше по сравнению с образцами, полученными методом пропитки (табл. 1). Однако проводимость этих материалов существенно неоднородна. Как было сказано выше, перепад сопротивления на отдельных участках образца может быть десятикратным. По этой причине способ получения проводящих композитов под номером 1) на таких концентрациях более предпочтителен.

Сравнение образцов, полученных при разных скоростях вращения барабана планетарной мельницы (образцы М1 и М2) с одинаковыми концентрациями МУНТ, видно (рис. 1), нет тенденции к малости значений удельного сопротивления одного из видов образцов по сравнению со значениями другого. А именно, для образцов М1 значения удельного сопротивления оказываются как больше, так и меньше значений для образца М2. То есть скорость вращения барабана планетарной мельницы АГО-2 не является параметром, влияющим на качество распределения МУНТ в полиэтиленовой матрице, следовательно, и на проводимость полученных материалов.

Образец с содержанием МУНТ 10 %, приготовленный методом *in situ*, по сравнению с образцами, полученными другими двумя методами, имеет наименьшую величину удельного сопротивления (табл. 1, рис. 1). Объяснить этот факт можно наличием контактов между отдельными МУНТ до их помещения в камеру полимеризации. Рост частиц СВМПЭ не нарушил порядка расположения МУНТ. В результате каналы высокой проводимости сохранились и в композите.

Нанокомпозиты с повышенной ДП

На рис. 2 приведена частотная зависимость действительной компоненты проводимости *s'* полученных композитов, а на рис. 3 показана их частотная зависимость действительной компоненты ДП ε'. Мнимые компоненты проводимости и ДП характеризуются величиной тангенса угла потерь tgδ, приведенной на рис. 4.

Из графика действительной проводимости (рис. 2) видно, что в диапазоне частот 10^2–10^5 Гц проводимость исследуемых образцов находится в пределах $s' \sim 10^{-2}$ Ом$^{-1}$ м$^{-1}$ и слабо зависит от частоты электрического поля. Однако, начиная с частоты 10^6 Гц, наблюдается сильное возрастание проводимости, особенно для образца с 8 % МУНТ. Графики *s'* для 1 % и 4 % (№ 2) практически совпадают.

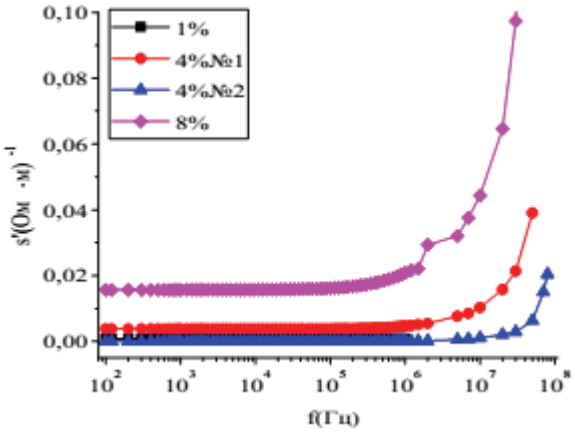


Рис.2. Зависимость действительной части электрической проводимости от частоты

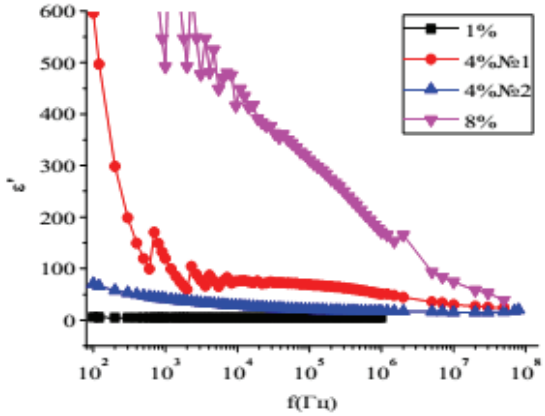


Рис.3. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты

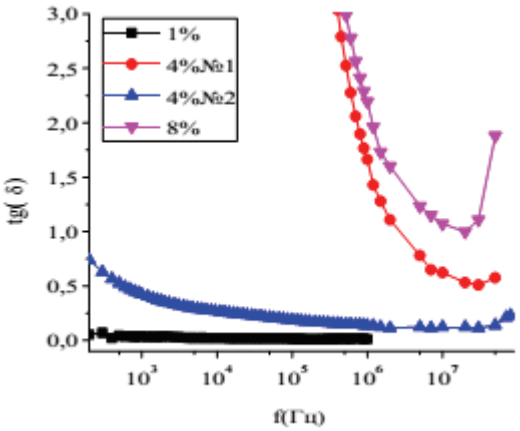


Рис. 4. Зависимость тангенса диэлектриче ских потерь от частоты

Таблица 2

ДП и tgδ на частоте 2,2–2,7 ГГц

	1 %	4 % (№ 1)	4 % (№ 2)	8 %
ε'	5	16	9	15
tgδ	$1{,}49*10^{-3}$	0,02	$2{,}2*10^{-3}$	>0,1

Диэлектрические свойства образцов сильно разнятся. Видно, что с ростом концентрации МУНТ величина ДП образцов 4 % (№ 1) и 8 % сильно уве-

личивается. Для образцов с 1 % и 4 % (№ 2) ДП лишь немного возрастает в области низких частот $f \leq 1$–10 кГц, а в высокочастотном диапазоне ДП приближается к величинам, приведенным в табл. 2.

Из таблицы 2 видно, что в ГГц диапазоне величина ε' композитов 1 % и 4 % (№ 2) в 2–3,6 раза больше, чем у чистого СВМПЭ (ε = 2,5). Тангенс потерь имеет порядок 10^{-3}, что типично для многих диэлектриков, а чистый полиэтилен имеет $tg\delta \sim 10^{-4}$.

Такое поведение электрофизических характеристик полученных композитов можно связать с известными представлениями о процессах электропереноса и поляризации композитов как систем с проводящими включениями в диэлектрической матрице. В таких системах электрическая проводимость обычно связывается с механизмом прыжков носителей тока (электронов) [9] от одной нано-трубки к другой. Наблюдаемое в данном эксперименте (рис. 2) увеличение проводимости с частотой для образцов с содержанием МУНТ 1 % и 4 % (№ 2) достаточно хорошо можно аппроксимировать как $s' \sim \omega^{\chi}$, где $0{,}5 < \chi < 1$. Исходя из этого, можно предположить, что в этих образцах МУНТ распределены почти равномерно по всему объему материала и находятся в изоляции друг от друга. Однако образцы с содержанием 4 % (№ 1) и 8 % не отвечают таким закономерностям, по-видимому, из-за наличия макроскопических кластеров и агломератов МУНТ.

Большая диэлектрическая проницаемость ε композитов с содержанием 4 % (№ 1) и 8 % объясняется вкладом проводимости в статическую величину диэлектрической проницаемости материалов.

Из рис. 4 видно, что образцы 4 % (№ 1) и 8 % имеют большие диэлектрические потери. Высокие значения коэффициента диэлектрических потерь (tgδ) обуславливаются сквозной проводимостью, на которую тратится энергия. Можно предположить, что в композитах 4 % (№ 1) и 8 % присутствует значительное количество крупных агрегатов МУНТ, соединенных каналами, ток через которые течет по прыжковому механизму проводимости. Проблема наличия кластеров наночастиц может быть решена увеличением времени и мощности ультразвукового диспергирования.

Из сравнения образцов № 1 и № 2, с 4 % содержанием МУНТ (рис. 3, 4) видно, что № 2 имеет более качественные диэлектрические показатели. Проводимость № 2 меньше на 2–3 порядка, в зависимости от частоты. Диэлектрическая проницаемость ε' хоть и меньше, но более стабильна в пределах МГц диапазона, а тангенс потерь на порядки ниже. На частоте 2,7 ГГц образец № 2 также показывает лучшие результаты по сравнению с № 1: диэлектрическая проницаемость в 1,8 раз меньше по сравнению с № 1, но и потери в 10 раз меньше. Отсюда можно сделать заключение, что увеличение времени и мощности ультразвуковой обработки улучшает качество распределения МУНТ в полимере. В образце № 2 агрегаты нанотрубок, вероятно, были разбиты на мельчайшие кластеры и индивидуальные частицы. В нем МУНТ более равномерно распределились по матрице полимера, в отличие от образца №1, в котором присутствуют кластеры нанотрубок, ток между которыми течет по прыжковому механизму проводимости, как это предполагалось ранее. Таким образом, большая величина ε' у образца №1, по сравнению с образцом № 2, обусловлена проводимостью между агрегатами МУНТ в полиэтилене.

Рентгенограммы образцов № 1 и № 2, снятые на станции «Прецизионная дифрактометрия», изображены на рис. 5. В табл. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа.

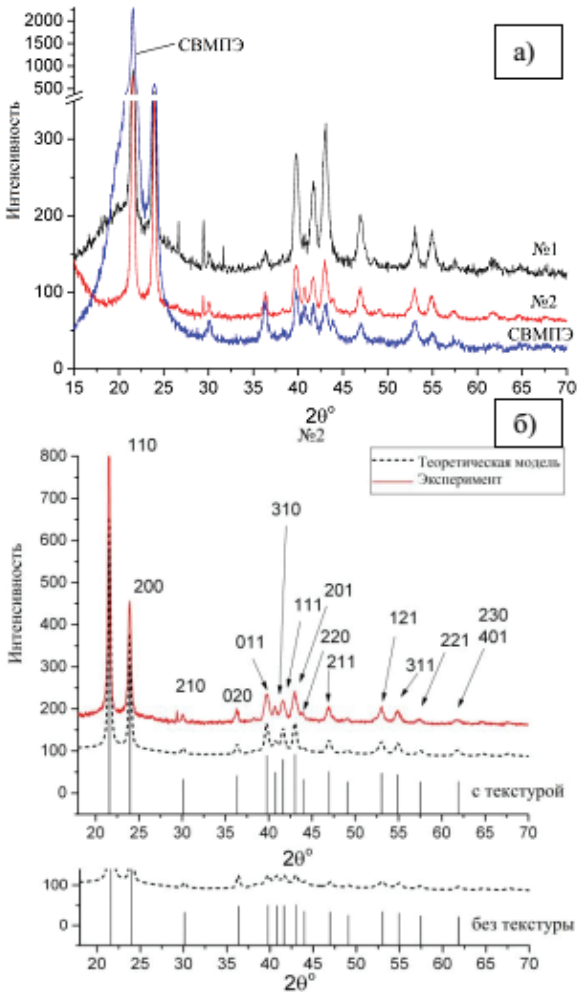


Рис. 5. Экспериментальные и модельные рентгенограммы образцов композита и чистого СВМПЭ: а – рентгенограммы образцов №1, №2 и чистого СВМПЭ; б – рентгенограмма образца №2

Таблица 3

Результаты рентгенофазового анализа

Образец №	Область когерентного рассеяния (Å)	Параметры решетки (Å)		
		a	b	c
1	260	7,425	4,948	2,544
2	310	7,415	4,939	2,549
СВМПЭ	200	7,422	4,953	2,543

Уточнение структуры проводилось с использованием модели полиэтилена орторомбической симметрии. Проверка соответствия рентгенограмм указанной

симметрии проводилось на основании [10], а построение модели для последующего уточнения на основании работы [11].

Согласно рентгенофазовому анализу образцы № 1 и № 2 текстурированы (рис. 5). Для наглядности экспериментальные данные приведены со смещением по интенсивности.

Из сравнения рентгенограмм можно заметить, что в образце № 2 в области углов, соответствующей рефлексам 110 и 200, доля слабоаморфизованной части по сравнению с кристаллической мала при соотнесении с долями в образце №1 и чистом СВМПЭ. Это указывает на очень малую долю слабоупорядоченной фазы по сравнению с кристаллической в образце № 2. Область когерентного рассеяния в нем значительно выше по сравнению с исходным СВМПЭ и образцом № 1. Кроме того, соотношения интенсивностей различных рефлексов образцов отличаются, что объясняется наличием текстуры у образцов № 1 и № 2. Это подтверждает совпадение интенсивностей пиков эксперимента и теоретической модели, учитывающей текстуру в образцах (рис. 5, *б*).

Вероятно, МУНТ являются жестким каркасом, который при высокочастотных колебаниях, соответствующих высоким температурам, заставляет матрицу СВМПЭ ориентироваться по направлению углеродной нанотрубки, повышая степень упорядоченности в системе.

III. Заключение

В данной работе получены и исследованы проводящие нанокомпозиты на основе СВМПЭ и МУНТ с содержанием МУНТ 0,5; 1; 5; и 10 вес. %. Для получения использовались методы: механоактивация порошков СВМПЭ и МУНТ в планетарной мельнице, пропитка порошка СВМПЭ суспензией МУНТ и метод *in situ* полимеризации. При этом показано, что наиболее проводящим является материал, полученный методом *in situ* с концентрацией МУНТ 10 %. Его удельное сопротивление составило порядка 0,5 Ом·м.

Выяснено из сравнения образцов, что метод пропитки порошка СВМПЭ суспензией МУНТ более предпочтителен для изготовления проводящих композиционных материалов, чем метод механоактивации смеси СВМПЭ+МУНТ, т. к. позволяет достигнуть лучшей однородности распределения модификатора в объеме полиэтилена.

Введением МУНТ в полимерную матрицу был так же получен непроводящий электрический ток композит. В частности, ультразвуковой обработкой смеси СВМПЭ и суспензии МУНТ в органическом растворителе изготовлен диэлектрический материал с малыми диэлектрическими потерями ($tg \sim 10^{-3}$) и повышенным значением диэлектрической проницаемости (в 2–3,6 раза) по сравнению с чистым СВМПЭ. Вместе с этим в материале обнаружено увеличение степени кристалличности и наличие текстуры. Такое изменение кристаллической структуры может говорить о появлении текучести полученного нанокомпозита. Также установлено, что время и интенсивность ультразвукового диспергирования являются параметрами, влияющими на однородность распределения МУНТ в объеме СВМПЭ и электрические свойства конечного композита, т. к. с изменением этих параметров, вероятно, изменяется дисперсность агрегатов МУНТ в суспензии.

Литература

1. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Nanocomposites in context // Composites Science and Technoogy. – 2005. – V. 65. – P. 491–516.

2. Bingjie Wang, Huyan Li, Longzhen Li, et al. Electrostatic adsorption method for preparing electrically conducting ultrahigh molecular weight polyethylene/graphene nanosheets composites with a segregated network // Composites Science and Technology. – 2013. – № 89. – P. 180–185.

3. Mazov I., Kuznetsov V.L., Moseenkov S. I. et al. Structure and Electrophysical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polymethylmethacrylate Composites Prepared via Coagulation Technique // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – 3. P. – 18–23.

4. Доценко О.А., Сусляев В.И., Кузнецов В.Л. и др. Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур / О.А. Доценко // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2011. – №2-2(24). – С. 36–40.

5. Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I. A. et al. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology // Applied Surface Science. – 2012. – № 17. – P. 6272–6280.

6. B. Meschi Amoli, S. A. Ahmad Ramazani, Hadi Izadi. Preparation of Ultrahigh-Molecular-Weight Pol- yethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites with a Ziegler–Natta Catalytic System and Investigation of Their Thermal and Mechanical Properties // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Issue S1. – P. E453–E461.

7. Rietveld H. M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Cryst. – 1969. – 2. – P. 65–67.

8. Lutterotti, L., S. Matthies, H. R. Wenk. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction // IUCr: Newsletter of the CPD 21. – 1999. – no. 14–15.

9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1: монография / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1982. – 260 с.

10. Butler, M., Donald, A., Bras W., et al. A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of In-Situ Deformation of Isotropic Polyethylene // Macromolecules. – 1995. – 28 (19). – P. 6383–6393.

11. Turner-Jones A., Bunn C. W. The crystal structure of polyethylene adipate and polyethylene suberate// Acta Crystallographica. – 1962. – 15. – P. 105–113.

Именной указатель авторов статей

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел 2. ФИЗИКО-ХИМИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОСИСТЕМ

Раздел 3. НАНОСТРУКТУРЫ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ В МАТЕРИАЛАХ И МИКРОТЕХНИКЕ

Раздел 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАНОПОРОШКОВ, МАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

Раздел 5. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНО-) ПОРОШКИ В МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Научное издание

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, НАНОСТРУКТУРЫ, МАТЕРИАЛЫ

VII СТАВЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

Корректор *И. В. Угрюмова*
Компьютерная верстка *Н. Г. Дербенёвой*

Подписано в печать 08.10.2015. Печать плоская. Формат 60×84/8
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 18,7. Тираж 70 экз. Заказ № 2935

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; http://bik.sfu-kras.ru
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru