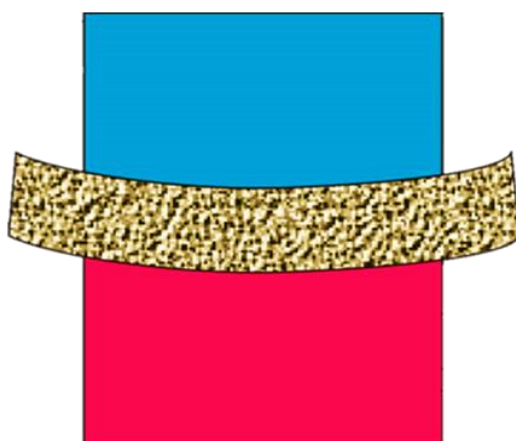


**Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«XXIV ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО
НЕОРГАНИЧЕСКИМ И ОРГАНОСИЛИКАТНЫМ
ПОКРЫТИЯМ»**

**Посвящается 75-летию Института химии силикатов
имени И.В. Гребенщикова**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



**5–9 июня 2023 г.
Санкт-Петербург**

**Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**

СПОНСОРЫ МЕРОПРИЯТИЯ

CERTA

ООО «НПП «СПЕКТР»



**ООО «Холдинговая компания
«Пигмент»**



ООО «Бэст Кемикл Рус»



ООО «Гласс систем строй»

**Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН**

**ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«XXIV ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКИМ И
ОРГАНОСИЛИКАТНЫМ ПОКРЫТИЯМ»**

Посвящается 75-летию Института химии силикатов имени
И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Сборник тезисов докладов

5-9 июня 2023 г.
Санкт-Петербург

УДК 546+547
ББК 34.663
Д22

Всероссийская конференция «XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 5-9 июня 2023 г. – СПб.: ЛЕМА, 2023. – 123 с.

ISBN 978-5-00101-810-6

В сборнике представлены тезисы докладов Всероссийской конференции «XXIV Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям», проведенной 5-9 июня 2023 г. в г. Санкт-Петербурге.

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, научная и производственная деятельность которых связана с химическим синтезом и исследованием неорганических и органо-неорганических материалов и покрытий.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-00101-810-6

© Коллектив авторов, 2023
© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель конференции:

Директор Института, д.т.н. И.Ю. Кручинина (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Заместитель председателя конференции:

Д.х.н. О.А. Шилова (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Ученый секретарь конференции:

К.х.н. Т.В. Хамова (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Члены оргкомитета:

Академик РАН Л.Б. Бойнович (ИФХиЭ РАН, Москва)

Академик РАН В.М. Бузник (ВИАМ ГНЦ РФ, Москва)

Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (ИОНХ РАН, Москва)

Чл.-корр. РАН М.П. Лебедев (ЯНЦ СО РАН, Якутск)

Д.х.н. А.В. Агафонов (ИХР РАН, Иваново)

Д.т.н. Г.И. Агафонов (ООО «Холдинговая компания «Пигмент», Санкт-Петербург)

Д.х.н. И.Б. Баньковская (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Д.х.н. Т.А. Кочина (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

Д.х.н. Е.Ф. Кудина (БелГУТ, Гомель, Беларусь)

Д.х.н. С.А. Кузнецов (ИХТРЕМС КНЦ РАН, Апатиты)

Д.х.н. А.А. Маньшина (СПбГУ, Санкт-Петербург)

Д.х.н. А.А. Малыгин (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)

Д.ф.-м.н. В.А. Мошников (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург)

Д.х.н. А.Н. Мурашкевич (БГТУ, Минск)

Д.х.н. И.В. Муринов (СПбГУ, Санкт-Петербург)

Д.х.н. О.Н. Рuzимурадов (ТПУТ, Ташкент, Узбекистан)

Д.х.н. Е.П. Симоненко (ИОНХ РАН, Москва)

Д.х.н. И.А. Соколов (СПбПУ, Санкт-Петербург)

Д.х.н. С.Н. Степин (КНИТУ, Казань)

Д.х.н. В.П. Толстой (СПбГУ, Санкт-Петербург)

Д.т.н. В.А. Тупик (СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург)

Д.т.н. А.А. Шевчик (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)

К.т.н. Ю.Н. Дмитриева (ООО «Холдинговая компания «Пигмент», Санкт-Петербург)

К.ф.-м.н. С.В. Кондрашов (ВИАМ, Москва)

К.х.н. Т.П. Масленникова (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

К.х.н. С.И. Толстошеева (ООО НПФ Спектр, Новочебоксарск)

К.х.н. Н.Г. Тюрнина (ИХС РАН, Санкт-Петербург)

К.х.н. В.П. Челибанов (АО «ОПТЭК», Санкт-Петербург)

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Председатель: К.х.н. А.В. Здравков

Члены локального оргкомитета: д.х.н. И.Б. Баньковская, д.х.н. Т.А. Кочина, д.х.н. О.А. Шилова, к.х.н. Н.Н. Губанова, к.х.н. О.Н. Дабижа, к.х.н. А.Г. Иванова, к.х.н. Д.В. Коловертнов, к.г.-м.н. А.М. Николаев, к.х.н. З.Г. Тюрнина, к.х.н. Т.В. Хамова, к.х.н. И.Н. Цветкова, к.х.н. Т.А. Цыганова, О.Л. Белоусова, В.И. Вошиков, И.Б. Глебова, Н.К. Голубева, Д.А. Даниэлян, А.С. Коваленко, Ю.С. Кудряшова, В.А. Кузнецова, О.С. Лезова, А.Н. Парунова, К.А. Полетаев, К.Э. Пугачёв, А.В. Смешко, Я.А. Хамидулин

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Т.А. Кочина, Г.С. Буслаев, А.В. Смешко

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2*

E-mail: t-kochina@mail.ru

Органосиликатные покрытия на основе кремнийорганического полимерного связующего превосходят по теплостойкости (при длительной эксплуатации) все известные органополимерные покрытия. Это объясняется тем, что уникальной особенностью органосиликатных покрытий является способность при высокотемпературной термообработке из-за обезуглероживания переходить в неорганический материал с сохранением целостности покрытия и адгезии к подложке [1]. Однако образование керамического покрытия из органосиликатного в области 700-1000°C сопровождается увеличением пористости и хрупкости, уменьшением механической прочности и эластичности, что ограничивает их применение, в частности, в таких областях техники как радиоэлектроника. Образование пористости обуславливает высокое влагопоглощение. Например, композиция, содержащая двухзамещенный алюмофосфат, после термообработки при 600°C имела влагопоглощение 38% [2]. Одним из наиболее эффективных подходов к повышению защитных свойств покрытий является их модификация путем введения в их состав кроме наполнителей и пигментов различных активных добавок. В частности, устранение пористости и хрупкости покрытия, а также расширение потенциальных практических возможностей органосиликатных материалов и покрытий на их основе может быть достигнуто введением в систему полимер-гидросиликат-оксид тонкодисперсных стекловидных добавок.

С целью создания электроизоляционного покрытия с теплостойкостью до 700°C и меньшей пористостью после выгорания органического компонента разработана рецептура органосиликатной композиции с использованием в качестве активных наполнителей алюмоборосиликатного стекла и оксида ванадия. Тонкодисперсное боросиликатное стекло, вводимое в состав органосиликатной композиции, является активным компонентом на стадии изготовления материала и отверждения покрытий в области температур 20-300°C. На стадии изготовления органосиликатных композиций в результате механохимического воздействия происходит прививка молекул полимера к поверхности силикатных компонентов и стекловидных добавок. При отверждении композиции реакции конденсации между указанными компонентами протекают более полно. Органосиликатные материалы со стекловидными добавками выгодно отличаются от эмалевых покрытий – они имеют низкие температуры закрепления покрытий на подложке (250-300°C). В результате размягчения стекла при температуре 700°C и его реакции с асбестом полученное покрытие частично превращается в стеклокерамический материал. Повышение плотности покрытий при температурах размягчения стекловидных добавок достигается за счет закрытия пор, образующихся при выделении из покрытия продуктов термической деструкции полиметилфенилсилоксана. После выдержки в течение 5 часов при 700°C на покрытии отсутствовали какие-либо дефекты.

После термообработки при 700°C покрытие имело следующие свойства:

- твердость по маятниковому прибору ТМЛ с маятником Персоза – 0,69-0,77 усл.ед.;
- влагопоглощение – 6,5-8,5%;
- стойкость к термоудару: от 20°C до 700°C и обратно, трехкратно;
- удельное объёмное электрическое сопротивление: не менее 10^{12} Ом·см;
- электрическая прочность: не менее 10 кВ/мм.

Для получения еще более термостойкого покрытия, устойчивого к температурным перепадам и с высокой адгезией к металлам нами разработана добавка для этой композиции в виде суспензии в растворе лака ПФ – 060, содержащая тальк и стекло на основе оксидов V_2O_5 ,

Sb₂O₃, P₂O₅.

Полученное покрытие, термообработанное при 300°C (2 часа) и при 500°C (2 часа), имеет теплостойкость 800°C и стойкость к термоудару 800° – 20° – 800° втроекратно. Удельное объемное электрическое сопротивление покрытия после термообработки при 800°C при 20°C составляет не менее 10¹² Ом·см. Электрическая прочность при 20°C составляет не менее 10 кВ/мм.

Литература

1. Т.А. Кочина, Г.С. Буслаев, Ю.А. Кондратенко. Органосиликатные покрытия. От истории создания до инноваций // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. №1. С. 27-43. DOI: 10.31857/S0132665120010114.
2. Буслаев Г.С., Кочина Т.А, Проскурина О.И. Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат для теплостойкой электроизоляции. Физика и химия стекла. 2016. Т.42. №3. С.395-399. DOI: 10.1134/S1087659616030032.

СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

чл.-корр. РАН М.П. Лебедев^{1,2}, д.т.н. О.В. Старцев¹, к.т.н. А.К. Кычкин²

¹Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»,
Якутск, Россия

²Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
Якутск, Россия

E-mail: m.p.lebedev@prez.ysn.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе стеклянных, углеродных, базальтовых, органических и других волокон, используемые в различных отраслях машиностроения, после изготовления имеют высокую прочность [1,2], которая с течением времени снижается из-за старения, необратимых физико-химических превращений в связующих, наполнителях и на границе раздела полимер-волокно [3-5]. При конструировании элементов техники из ПКМ прогнозирование их прочности при старении находится в центре внимания многочисленных исследователей, и остается актуальной проблемой и в настоящее время [6-16].

Факторами внешней среды, вызывающими старение ПКМ, являются температура и влажность воздуха, осадки, кислород, озон и присутствие химически активных соединений, ультрафиолетовая (УФ) радиация Солнца [5-8,14,15]. По данным [6-9] после длительного экспонирования в ПКМ в различных климатических условиях выявлено падение прочностных показателей на 20-30% и даже на 40%. Эффект старения зависит места экспозиции, состава ПКМ, измеряемого показателя. Освоение арктических регионов привлекает повышенное внимание исследователей к проблеме старения ПКМ в холодном климате [5,11,13]. Выявлены примеры [8,17-19], показывающие, что ухудшение механических показателей ПКМ после экспозиции на открытых стендах в умеренно холодном, холодном и экстремально холодном климате соизмеримо или даже более значительно, чем после пребывания в теплых и влажных регионах.

При экспонировании ПКМ в холодном климате процессы пластификации, набухания, гидролиза, доотверждения, деструкции их полимерных матриц под действием температуры, влажности и солнечной радиации выражены слабее, чем в тропиках и субтропиках. Главным фактором, влияющим на ухудшение свойств ПКМ, является низкая температура.

При длительном низкотемпературном сезонном и суточном циклировании в экспонируемых образцах возникают внутренние напряжения из-за различий коэффициентов линейного термического расширения армирующих волокон и полимерных матриц. Эти внутренние напряжения способствуют росту микротрещин их слиянию, формированию макроповреждений и итоговому снижению прочности ПКМ.

Влияние холодного климата возрастает для ПКМ, содержащих влагу в капиллярах, порах и микропустотах. Например, в пористом эпоксидном полимере, изученном в [20]

методом ДСК, доля замерзающей воды возрастает при увеличении пористости. На поверхностных слоях ПКМ появляются эффекты синергизма воздействия температуры, влаги и УФ излучения, повышающие деструкции материала.

Необходимо обосновать механизмы старения ПКМ в холодном климате и выяснить условия, при которых их механические показатели ухудшаются значительно, чем при экспонировании в сухих и влажных тропиках и субтропиках. Создается необходимость создания защитных атмосферостойких, термостойких, антиобледенительных и покрытий с биоцидным действием.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года". // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3-33.
2. Конструкционные композиционные материалы. Под общ. ред. Каблова Е.Н. 2012. ФГУП «ВИАМ». 58 с.
3. Long-term durability of polymeric matrix composites. Ed. by K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoeppner. 2012. Springer. 677 P.
4. Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering / Eds: C.C. White, K.M. White, L.E. Pickett. William Andrew Publ. 2017. 342 P.
5. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва, 2018. 308 с.
6. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. // Report NASA. 1987. No. NASA TM-89067.
7. Hoffman D.J. Bielawski W.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft // NASA. CR-187478. 1990.
8. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia. 1994.
9. Vodicka R. Environmental Exposure of Boron-Epoxy Composite Material // DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourn, Australia, DSTO-TN-0309. 2000.
10. Ageing of composites. Ed. by R. Martin. 2008. Woodhead Publishing Limited. Cambridge. 544 P.
11. Каблов Е.Н., Лебедев М.П., Старцев О.В., Голиков Н.И. Климатические испытания материалов, элементов конструкций, техники и оборудования в условиях экстремально низких температур. // Труды VI Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Том 1. Якутск, 24-29 июня 2013 г. – Якутск, Ахсаан, 2013, с. 5-7.
12. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of Pultruded GFRP through Ten-Year Outdoor Exposure Test // Polymers. 2015. V. 7. P. 2494-2503.
13. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников. // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С. 47-58.
14. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16.
15. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21.
16. Bhide S.J., Zurale M.M. Durability aspects of fibre reinforced composites. / Durability of Building Materials and Components 8. (1999) Edited by M.A. Lacasse and D.J. Vanier. Institute for Research in Construction, Ottawa ON, K1A 0R6, Canada, pp. 1382-1391.

17. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Том 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2015. 270 с.

18. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. №6. С. 93-108.

19. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. 2018. Vol. 4. Article e01060.

20. Abdelmola F., Carlsson L.A. State of water in void-free and void-containing epoxy specimens. // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2019. V. 26. P. 556-566.

ГИБРИДНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

С.Н. Степин, В.С. Сучков, И.Г. Москвин

Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: Stepin_1949@mail.ru

Уникальные свойства кремнийорганических поли- и олигомеров (термостойкость, гидрофобность, биостойкость и др.) явились причиной их достаточно широкому использованию в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в области получения и применения лакокрасочных материалов. В последнем случае в качестве пленкообразующей основы покрытий нашли применение олигомеры с невысокой молекулярной массой, представляющие собой продукт гидролитической сополиконденсации смесей органохлорсиланов различной функциональности. Олигомеры, синтезированные этим методом, имеют довольно сложную структуру со случайным распределением фрагментов линейной, циклической, разветвленной, циклолинейной, лестничной структуры. Недостатками покрытий естественной сушки на их основе являются хрупкость и, как правило, недостаточно высокие адгезионные, барьерные и физико-механические характеристики. С целью их устранения кремнийорганические пленкообразователи первоначально модифицировали добавками других поли- и олигомеров (эпоксидные, полиакрилаты и пр.).

В последнее время рядом исследований было показано, что весьма эффективным является химическое модифицирование эпоксидных, полиуретановых и др. полимеров органосиланами и функционализированными кремнийорганическими соединениями, в результате которого образуются гибридные пленкообразователи. Покрытия на их основе характеризуются повышенными эластичностью, термической стабильностью, антикоррозионными, барьерными свойствами и гидрофобностью. Это открывает широкие возможности для разработки индустриальных лакокрасочных материалов нового поколения и их использования для окрашивания в авиа-, судо-, автомобилестроительной и др. отраслях промышленности.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ю.А. Фоменко, Ю.В. Крылова, Ю.Ю. Виладчева

ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург, Полустровский пр. 32

E-mail: nauka@plastpolymer.com

Защитное действие фторполимерных покрытий обусловлено химической стойкостью [1] этой группы полимеров во многих агрессивных средах в широком интервале температур. Кроме того, каждый из [2] фторполимеров имеет свои специфические отличительные черты, позволяющие наиболее эффективно использовать их в конкретных условиях. Функциональное назначение покрытий часто бывает связано не только с выбором полимерной основы, но и с обработкой необходимой толщины покрытия и способа [3] его формирования.

Фторполимерные покрытия можно классифицировать по:

- видам полимеров – Ф-4, Ф-3, Ф-2, Ф-4МБ, Ф-10, Ф-50 и др;
- по видам материалов для покрытий – порошковые, суспензионные, лаковые, пленочные;
- по способам нанесения – мокрое, сухое;
- по способам формирования покрытия – горячего или холодного отверждения;
- по материалам подложки – металлы, стекло, керамика, ткань, пластик, дерево.
- по функциональному применению – цветные, антиадгезионные, термостойкие, морозостойкие, химстойкие, уплотняющие, антифрикционные, сухая смазка, электроизолирующие, электропроводящие, антистатические, антиобледенительные, гидрофобные, гидрофильные, барьерные, нанопористные, трекингостойкие, радиопоглощающие, радиоотражающие и др;

В ОАО «Пластполимер» разработана серия материалов для фторполимерных покрытий [4], основные свойства наиболее широко применяемых покрытий представлены в таблице 1.

Литература

1. Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов. /Ю.А. Мулин, Ю.А. Паншин, Н.А. Бугоркова, Н.Е. Явзина. - Л.: Химия, 1984.- 176 с.

2. Прокимов А.А., Джурицкий К.Б., Смирнова Ю.А. Перспективные изоляционные материалы для радиочастотных кабелей и соединителей / Компоненты и технологии 2017, №2, с. 105-113.

3. Колесниченко В.В. Разработка технологии получения покрытий из сополимеров тетрафторэтилена с повышенной адгезионной прочностью: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.17.09/ЛТИ им. Ленсовета.-Л., 1984.-23 с.

4. Д. Н. Трофимов, В. В. Колесниченко, Н. Н. Логинова Фторполимерные покрытия, IX всероссийская конференция "Химия фтора", 22-25 октября 2012 г., с. 44.

Таблица 1. Основные характеристики фторполимерных покрытий

№ п/п	Марка полимера в материале для покрытия	Интервал рабочих температур * T _{max} , °C	Твердость по Бринеллю, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность, кгс/см ²	Удлинение, %	Толщина, мкм	Стойкость в кислотах, до температуры, °C				Стойкость в щелочи, до температуры, °C		Коэффициент трения по стали
								соляная	серная	азотная		едкий натр		
										30-37%	90-96%	до 10%	50-90%	
1.	Ф-32	-60 ...+120	30-40	600	100-138	250-300	15-100	60	60	60	50	60	60	0,1-0,13
2.		+100/200**			150-250									
3.	Ф-2М	-70...+125	88,5-108	-	299-499	150-350	20-250	120	100	120	-	120	120	0,2
4.	Ф-3	-190...+90	98-127,4	-	300-400	15-200	20-399	100	80	100	60	120	120	0,05-0,1
5.	Ф-4	-60 ...+150	-	-	200-500	-	10-30	-	-	60	-	60	-	0,06-0,14
6.		-60...+125/150**/250****	30-40	400-850	250-500	300-350	10-100	****						0,06-0,1
7.		-250...+500	-	-	-	-	1-2	100	100	120	100	120	100	0,02-0,07
8.	Ф-10	-100 ...+180	10-30	-	150-300	150-350	5-100	120	120	60	60	100	100	0,1
9.		-100...+200	29-35	-	170-200	150-350	10-100	100	100	60	60	100	100	0,06-0,1
10.	Ф-40	-100...+150/200**	55-62	769-1500	249-349	150-400	10-250	150	150	60	60	120	120	0,09

*– в атмосферных условиях, при наличии агрессивной среды интервал сужается, необходимо проводить испытания в условиях эксплуатации.

**– временно.

***– после высокотемпературной термообработки.

****– для защиты от атмосферной коррозии в неотапливаемых помещениях.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

А.В. Агафонов

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

E-mail: ava@isc-ras.ru

В последние годы функциональные металл-оксидные покрытия нашли применение в качестве элементов солнечных батарей, гибкой электроники, поглотителей ЭМИ, фотохромных и каталитически активных пленок. Основными методами получения таких покрытий являются методы физического и химического осаждения из газовой фазы, что требует специального высоковакуумного дорогостоящего оборудования, предварительно подготовленных материалов мишеней, летучих соединений.

Получение функциональных покрытий с применением коллоидных растворов оксидных и металлических частиц представляется альтернативным данным методам, поскольку не требует дорогостоящего оборудования, высокоуровневого персонала и позволяет наносить покрытия на значительные площади поверхности с применением традиционных технологий окрашивания. Это определяет актуальность разработки методов получения наночастиц, обладающих необходимыми свойствами, которые передаются материалам покрытия.

В докладе приведены результаты разработки функциональных и «умных» покрытий, наносимых на поверхность полимерных или стеклянных подложек, из коллоидных растворов. Получаемые покрытия могут содержать только неорганические компоненты, фиксация которых на поверхности осуществляется термически или нанесением полимерного слоя, или композитные составы с полимерным связующим. В качестве методов получения наночастиц неорганических оксидов и металлов использованы золь-гель метод, восстановление из растворов и низкотемпературная подводная плазма.

Приведены результаты получения и изучения спектральных свойств золотых пленок на поверхности ПММА, покрытия из наноразмерных порошков оксида индия-олова, полученных по золь-гель технологии содержащих наночастицы Cu и Au, пленок, сформированных из коллоидных водных растворов наночастиц Ag, CuO и TiO₂, функциональных золь-гель пленок, содержащих нанопроволоки из серебра, результаты испытаний фотоактивных наночастиц оксидов титана и молибдена, полученных в низкотемпературной подводной плазме и покрытий из них в качестве перспективных материалов солнечных батарей.

Na₅V₁₂O₃₂ NANOWIRE ARRAYS COATED WITH Cu-Cu₂O FOR HIGH PERFORMANCE LITHIUM-ION BATTERY

Dong Fang¹, [Olim Ruzimuradov](#)², Olga Shilova³

¹ *Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, PR China*

² *Department of Natural and Mathematic Sciences, Turin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent 100095, Uzbekistan*

³ *Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia*
E-mail: ruzimuradov@rambler.ru

Sodium vanadate have been widely used as a lithium-ion battery anode. However, its further application is restricted by the capacity attenuation during cycles because of its easily solubility in electrolyte, huge structural change and low conductivity. Here, a lithium-ion battery electrode based on Cu-Cu₂O coated Na₅V₁₂O₃₂ nanowire arrays using predischARGE-electrodeposition method is firstly reported. Remarkably, in the Cu-Cu₂O@Na₅V₁₂O₃₂ electrode, the Na₅V₁₂O₃₂ nanowires are as the skeleton, and Cu-Cu₂O nanoparticles are as the coating layer.

The preparation process of the Cu-Cu₂O@Na₅V₁₂O₃₂ nanocomposite mainly includes 4 steps, as shown in Figure 1. Firstly, Na₅V₁₂O₃₂ nanowires on Ti foil are prepared by hydrothermal method. Secondly, as the working electrodes and the counter electrodes, Na₅V₁₂O₃₂ and lithium sheet are used to assemble LiBs, respectively. Thirdly, the battery is discharged to 0.01 V at a constant voltage. Finally, the battery is disassembled and the working electrode is taken out, and then the electrode is

put into anhydrous DMF solution containing saturated $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ for in-situ deposition Cu particles on the $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ nanowires.

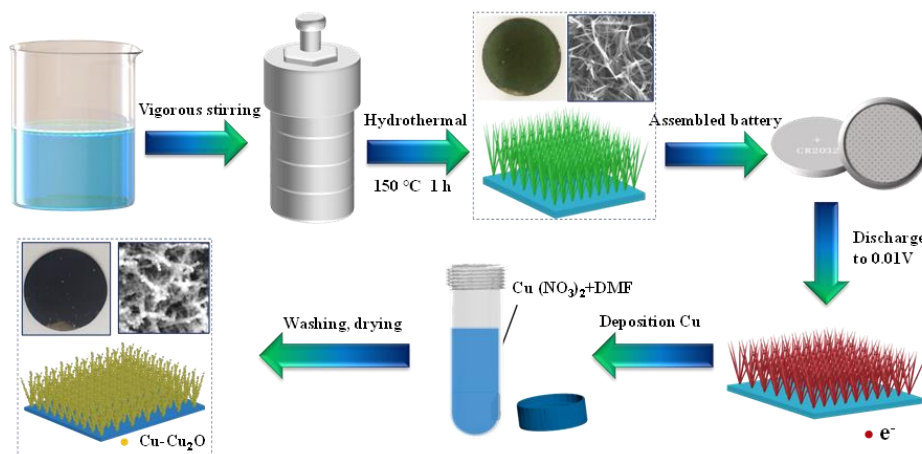


Figure 1. Diagram of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ nanocomposite fabrication process.

The small-sized Cu metal particles on the surface of the $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ is partially oxidized to Cu_2O in the subsequent air drying at 80°C . The initial mass of Ti foil substrate was 157.3 mg. Then after hydrothermal reaction the mass of substrate with loading $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ nanowires are determined as 158.2 mg. After metal deposition process, the weight changes to 160.4 mg, indicating the mass of $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ nanowires and $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ nanoparticles are 0.9 and 2.2 mg, respectively.

The electrochemical properties of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ and $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ electrodes are evaluated and compared. The cycling performances of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ and $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ with the cut-off voltages of 0.01 and 3.0 V (versus Li/Li^+) at a charge-discharge current of 50 mA g^{-1} was investigated. An initial discharge capacity of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode is 1375 mAh g^{-1} . The discharge capacity is reduced to 837 mAh g^{-1} after 80 cycles, and its capacity retention rate is much higher than that of $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ electrode. Thus, the coulombic efficiency approaches 100% after the initial few cycles, indicating good cyclability of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode. The specific capacity of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode is increased due to the reversible gelatinous polymer film formed by the decomposition of electrolyte under catalysis of metal nanoparticles during the cycling process.

Figure 2a presents the Nyquist plots of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ and $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ electrode. The impedance spectrum is analyzed by the equivalent circuit model. In general, the semicircle in the middle frequency region can be classified as a charge transfer resistance (R_{ct}), and the line in the low frequency region can be classified as Warburg impedance. The $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode has a small semicircle, and it indicates a low charge transfer resistance ($78.55\ \Omega$). $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode has a steeper fitting slope in the low frequency region, and the transfer kinetics of lithium ions is higher than of $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ electrode. Moreover, smaller ion diffusion resistance of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ also verifies that the electrode has a lower ion transfer resistance and a satisfying rate performance after $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ coating. The $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ coating not only increased the electrical conductivity of the electrode but it also acted as an interface layer, improves the electrode/electrolyte wettability and enhances Li^+ diffusion ability.

Figure 2b illustrates the principle of capacity superposition between $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ and Cu_2O . The reversible discharge capacity of the $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ electrode is 604 mAh g^{-1} , and the reversible capacity of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode is 837 mAh g^{-1} . The test results show that the reversible capacity of the $\text{Cu-Cu}_2\text{O}@Na_5V_{12}O_{32}$ electrode is 837 mAh g^{-1} , which is 400 mAh g^{-1} higher than the calculated capacity. The increased capacity is mainly derived from the synergistic effect of $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ with $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$. Among them, Cu_2O contributes the more capacity, while three-dimensional $\text{Na}_5V_{12}O_{32}$ makes the composite material with a large specific surface area. The contact area between the electrode and the electrolyte allows Cu_2O can fully react with lithium and trigger high pseudocapacitive charge storage.

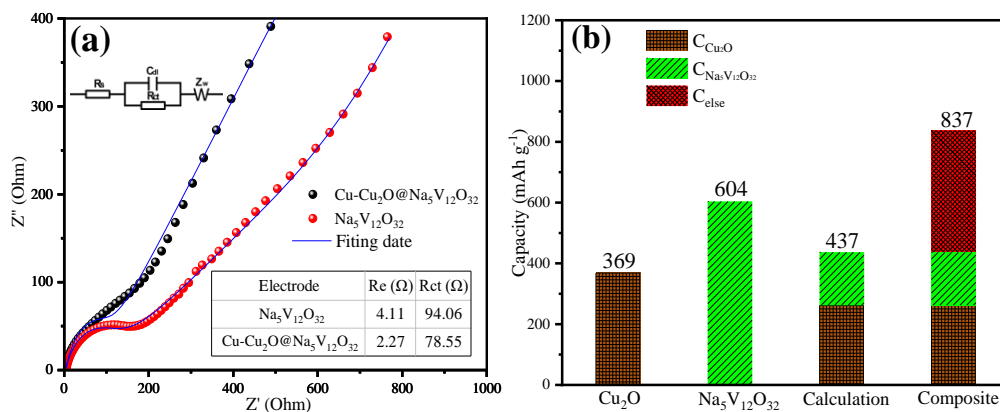


Figure 2. (a) EIS spectra and the fitting curves of Cu-Cu₂O@Na₅V₁₂O₃₂ and Na₅V₁₂O₃₂ electrodes at an open voltage. (b) Reversible specific capacities of Cu₂O, Na₅V₁₂O₃₂, Cu-Cu₂O@Na₅V₁₂O₃₂, and the calculated specific capacity based on experimental values.

Thus, at a specific current of 50 mA g⁻¹, the composite electrode exhibits discharge and charge capacity of 837 and 821 mAh g⁻¹ after 80 cycles, respectively, which is much higher than that of the Na₅V₁₂O₃₂ nanowires electrode. This research provides a new pathway to explore electrode materials with enhanced electrochemical performance.

Acknowledgements: This work was partially supported by the Joint China-Uzbekistan collaborative research project (China: 2021YFE0104300, Uzbekistan: MUK-2021-45).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

В.П. Толстой, К.Д. Никитин, М.В. Канева, Е.В. Батищева

Институт химии СПбГУ, Университетский пр. 26, Ст. Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.tolstoy@spbu.ru

В докладе дается краткий обзор примеров применения реакций гальванического замещения (ГЗ) при создании новых покрытий на поверхности ряда металлов и отмечается возможность получения в сравнительно “мягких” условиях и при использовании водных растворов солей металлов новых материалов с уникальной морфологией.

Более подробно анализируются условия получения с использованием реакций ГЗ покрытий на поверхности никеля с использованием в качестве реагентов водных растворов H₂PtCl₆ и, в частности, излагаются результаты работ [1,2] в которых впервые показана возможность получения на поверхности никеля слоёв Pt(0) с морфологией частично “свернутых” микросвитков (рис. 1а). Кроме того, в соответствии с [3] отмечается, что если в качестве реагента использовать раствор CuCl₂, то на поверхности никеля образуются нанокристаллы CuCl, которые после обработки в растворе NaOH переходят в нанокристаллы Cu₂O с планарной геометрией и при последующей термической обработке в нанокристаллы CuO с морфологией нанопроволок (рис. 1б).

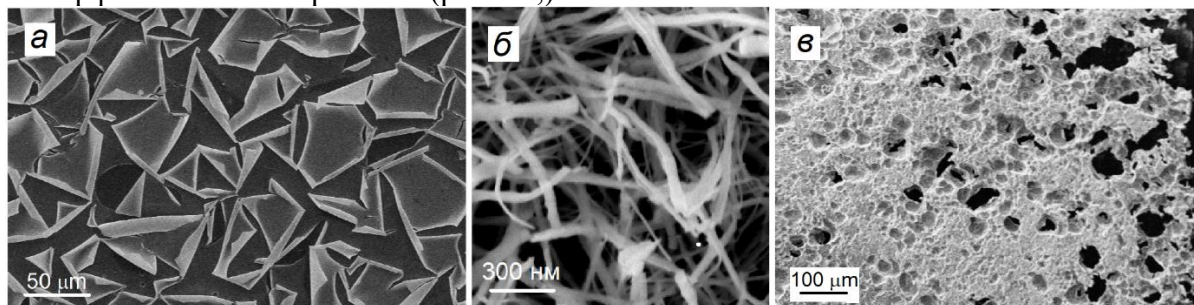


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности никелевой фольги обработанной в условиях реакций ГЗ. а – в растворе H₂PtCl₆, б – в растворах CuCl₂ и NaOH, в – в растворе CuCl₂ и NaCl.

Показано также, что в одном из режимов обработки никелевой фольги в растворе CuCl_2 наблюдается анизотропное травление фольги с образованием множества сквозных отверстий с размерами на уровне десятков микрометров (рис. 1с).

Исследование практически важных свойств полученных наноматериалов показало, что микросвитки Pt(0) могут служить основой для создания подложек для SERS, нанопроволоки CuO – активных электрокатализаторов электрохимических процессов, а образцы перфорированной фольги – электродов электрохимических ячеек при получении H_2 и O_2 в процессе электролиза воды в щелочной области.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ (№ 18-19-00370П).

Литература

1. M.V. Kaneva, E.V. Borisov, V.P. Tolstoy, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2022, 13 (5) 509, DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-5-509-513.
2. M.V. Kaneva, V.P. Tolstoy, *Nanosystems: Phys., Chem., Math.*, 2021, 12 (5) 630, DOI: 10.17586/2220-8054-2021-12-5-630-633.
3. E.V. Batishcheva, V.P. Tolstoy, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2022, 67 (6) 898, DOI: 10.1134/S0036023622060055.

ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

В.Ю. Долматов

«ФГУП «СКТБ «Технолог» 192076, Санкт-Петербург, Советский пр., д.33-а, Россия

E-mail: diamondcentre@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется получению, исследованию свойств и применению различных допированных детонационных наноалмазов (ДНА).

Допирование происходит в процессе детонационного синтеза при внесении элементов, их неорганических или органических соединений в состав зарядов взрывчатых веществ (ВВ). Для внедрения в кристаллическую структуру полученных ДНА используют бор, фосфор, кремний, литий германий, сурьму и олово.

Исследуются свойства допированных наноалмазов (НА), в том числе, в сопоставлении со свойствами классических ДНА.

Основными направлениями использования допированных ДНА являются: электрохимические металл-алмазные покрытия, полимер-алмазные композиции и пленки, электрохимические сенсоры, электроды для высокоэффективного электролиза, порошковая металлургия, золь-гель системы, иммобилизаторы биологически активных веществ, транспорт антител к пораженным раком клеткам организма.

В присутствии добавок осаждаются более блестящие, гладкие, равномерные покрытия, исчезает подгар на краях электрода, особенно характерный для больших плотностей тока в чистых растворах.

Из данного перечня основное внимание нами уделяется электрохимическим металл-алмазным покрытиям и порошковой металлургии.

Для получения высокоресурсных электрохимических металл-алмазных покрытий (хром, никель, цинк, медь, серебро, золото) мы получили и использовали ДНА, допированные бором, фосфором и кремнием. Показано, что использование допированных ДНА приводит к существенному возрастанию адгезии металлической пленки к матрице, микротвердости, износу и коррозионной стойкости с сохранением приемлемого переходного сопротивления в случае серебра, меди и золота. При анодном окислении алюминия также увеличивается микротвердость, падает пористость, повышается коррозионная устойчивость и износостойкость.

При использовании ДНА в порошковой металлургии усиливаются прочностные свойства изделий при сохранении их пластичности.

НАНОЧАСТИЦЫ КВАРЦА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД: ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Н.Н. Рожкова, Ю.Л. Коробейникова, А.А. Ковальчук, Н.Д. Шарпарь, С.С. Рожков
ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра РАН, 185910 г. Петрозаводск,
ул. Пушкинская, 11, Россия,
E-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

Получение наноразмерного кварца с применением лазерных и химических методик перспективно для его использования в различных технологиях (производство керамик, пластмасс и резин, теплоизоляторов и красок), равно как в биотехнологии и биомедицине для замены неустойчивого аморфного кремнезема для доставки, диагностики и лечения различных заболеваний. Кроме того, нанокристаллы кварца представляют интерес как недостающее звено при моделировании процессов кристаллогенезиса кварца в горных породах [1].

В данной работе представлены результаты определения структурных и физико-химических параметров наночастиц кварца шунгитов, выделенных и стабилизированных в водных дисперсиях с использованием новой перспективной технологии, а также в пленках, полученных при конденсировании водных дисперсий на стеклянных подложках. Кварц в составе шунгитовых пород является основной минеральной составляющей, характеризуется структурной однородностью, представлен хорошо раскристаллизованным α -кварцем, средний размер кристаллитов кварца шунгитов <100 нм. Перечисленные признаки относятся к кварцу шунгитовых пород различной текстуры, независимо от содержания углерода в породе. Наличие признаков о коллоидном происхождении кварца шунгитов (структура с фрактальной поверхностью) отличают его от кварца кварцитов [2].

Расширенные исследования проводились на жильном кварце шунгитовых пород (SiO_2 - 99,15 мас. %). В результате была предложена технологическая процедура выделения и стабилизации наночастиц кварца шунгитовых пород в воде без использования ПАВ. Роль стабилизатора в водной дисперсии наночастиц кварца выполняет базовые фрагменты графеноподобного шунгитового углерода.

Порошок кварца (размер частиц <40 мкм) после ультразвуковой обработки в воде, фильтрования и центрифугирования был переведен в устойчивую водную дисперсию (pH = 6.8 - 7.0, ζ потенциал - -30 мВ). Концентрации наночастиц в дисперсии составляли 0,3-1,0 мг/мл. Распределение размеров частиц кварца по данным динамического рассеяния света (ДРС) (на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS DLS) регистрируется в диапазоне 20-300 нм (Рис.1 а, б).

Дисперсии наносили на стеклянные подложки и конденсировали для получения тонких пленок. Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) - микроскоп VEGA II LSH с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350, позволяют оценить размер и форму агрегатов и отдельных наночастиц кварца. На Рис.1в частицы в центре пленки представлены преимущественно агрегатами, образующими сетки с разрывами, средний размер частиц в узлах сетки составляет 200-400 нм. Единичные частицы имеют в основном правильную форму и размер ~ 100 нм.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок были получены на спектрометре Nicolet Almega XR. Они позволяют зарегистрировать проявления малых концентраций графеноподобного углерода, а также воды в кварцах (Рис 1.г).

На спектрах пленки представлен хорошо выраженный пик на 466 см^{-1} , соответствующий α -кварцу. Кроме того, на спектре исследуемой пленки появляется пик на 3290 см^{-1} , характеризующий валентные колебания ОН групп воды в структуре кварцевой пленки. Углерод в пленках представлен двумя пиками, относящимися к D- линии - 1330 см^{-1} и G-линии, сдвинутой в область больших частот - 1610 см^{-1} , что может быть связано с наличием в структуре воды.

Рентгенография порошка наночастиц кварца (Рис.1д) показала сохранение структурных параметров α - кварца и уменьшение размера кристаллитов с 80.0 до 58.4 нм.

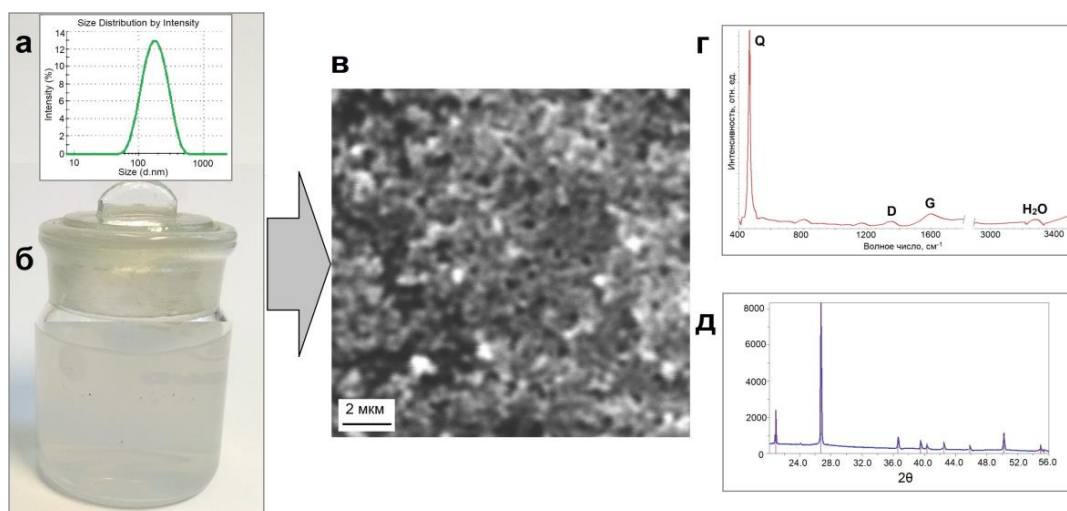


Рис. 1. Распределение наночастиц кварца в водной дисперсии по данным ДРС (б, а), СЭМ изображение пленки, полученной конденсацией водной дисперсии на стекле (в); спектр КРС пленки наночастиц кварца (г); рентгенограмма порошка конденсата водной дисперсии (д).

Показано, что полученные из дисперсии наночастицы кварца могут быть использованы в качестве модификатора йодно-поливинилспиртовых (ПВС) поляризационных пленок. Наночастицы были нанесены с двух сторон на пленку ПВС с помощью р-поляризованного излучения CO_2 -лазера на длине волны 10.6 мкм, а также ориентирования в электрическом поле напряжённостью 100-600 В/см. Наноструктурирование поверхности поляризационных плёнок наночастицами кварца позволяет существенно увеличить механическую прочность пленок при сохранении пропускания ПВС поляризационных плёнок в видимой области спектра [4].

Исследована зависимость устойчивости водных дисперсий альбумина и наночастиц кварца от концентрации наночастиц в системе. Коллоидная стабильность водной дисперсии практически полностью определяется ассоциацией белка с наночастицами. Образующаяся белковая корона на наночастицах кварца имеет толщину 28-33 нм и зависит от концентрации жирных кислот в белке [5].

Таким образом, дисперсия наночастиц кварца, выделенного из шунгитов, может представлять интерес для биомедицинских применений, материаловедения и оптики.

Работа выполнена в рамках Госзадания КарНЦ РАН - FWME-0222-2019-0065.

Литература

1. Arunmetha S., Karthik A., Srither S.R., Vinoth M., Suriyaprabha R., Manivasakana P., Rajendran V. Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods/ RSC Adv., 2015, 5, 47390-47397.
2. Садовничий Р.В., Михайлина А.А., Рожкова Н.Н., Инина И.С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // Труды КарНЦ РАН. Серия Геология докембрия. - 2016. - N 2. - С. 73-87.
3. Пат. №2778691, РФ. Наноразмерный кварц и способ его получения Н.Н. Рожкова, Ю.Л. Ригаева, С.С. Рожков, А.А. Ковальчук; опубл. 23.08.2022.
4. Пат. 2697413 РФ. Поляризационные плёнки для видимого диапазона спектра с наноструктурированной поверхностью на основе наночастиц кварца / Каманина Н.В., Лихоманова С.В., Рожкова Н.Н.; опубл. 14.08.2019.
5. Rozhkov S, Goryunov A, Kolodey V, Pron'kina L, Rozhkova N. The Role of Water Hydrogen Bonds in the Formation of Associates and Condensates in Dispersions of Serum Albumin with Shungite Carbon and Quartz Nanoparticles. *Coatings*. 2023; 13(2):471.

ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СКОНДЕНСИРОВАННОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

А.П. Возняковский¹, А.В. Калинин¹, А.Ю. Неверовская¹, А.А. Возняковский², Р.К. Генералов³

¹ФГУП «НИИСК», Гансальская 1, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт РАН, Политехническая 26, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 24—26/49 А, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: voznar@mail.ru

Благодаря таким свойствам графена как гибкость, позволяющая ему адаптироваться к шероховатости и кривизне поверхности подложки, а также высокой химической инертности и непроницаемости графен перспективен для формирования эффективного антикоррозионного покрытия [1,2]. Однако, несмотря на показанную перспективность антикоррозионных покрытий на основе графена до настоящего времени они не вышли из стадии лабораторных экспериментов. Это обстоятельство связано как с недостаточной для практического применения производительностью современных методик синтеза графена, так и, не в последнюю очередь, с технологическими проблемами нанесения графенового покрытия на материал подложки. Нами разработана методика простой и легко масштабируемой методики получения малослойного графена, основанной на карбонизации биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, *CBC* [3]. Комплексом взаимодополняющих методик (спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская дифрактометрия, электронной микроскопии) было показано, что полученный карбонизированный продукт по своим морфометрическим параметрам отвечает малослойному графену (*few layered graphene, FLG*) с число графеновых слоев в стеке частицы 2-5. Разработанная методика синтеза принципиально позволяет надеется на формирование материальной базы для внедрения графеновых структур в реальную практику материаловедения. В частности, для использования графеновых структур как основы защитных покрытий.

Целью настоящего исследования являлась попытка разработки защитного покрытия на основе графеновых структур, синтезированных с использованием методики *CBC*.

Реальность достижения сформулированной цели исследования опиралась на следующие рассуждения. Так, проведенное нами изучение морфометрических параметров частиц полученных 2D графеновых структур показало, что, в основном, терминальными группами являются гидроксильные радикалы. Также мы исходили из того, что каждую изолированную частицу графена, непротиворечиво, можно рассматривать как макромолекулу, в качестве мономера которой выступает макрорадикал гексагона атомов углерода. Соответственно, ансамбль таких макромолекул/частиц графена можно рассматривать как некий олигомер графена - полиграфен с терминальными гидроксильными группами. Адекватной моделью такого олигомера являются полиолы, широко применяемые при синтезе олигомеров полиуретана. Соответственно, по аналогии с полиуретанами, для создания пленкообразующего материала может быть использована классическая реакция между диизоцианатной и гидроксильной группами.

В данной работе в качестве исходного олигомера был использован *FLG*, полученный в результате карбонизации микрокристаллической целлюлозы. В качестве диизоцианатной компоненты был применён изофорондиизоцианат, как сравнительно широко распространённый и доступный продукт. Соответствующая реакция может быть представлена схемой, показанной на рисунке 1. Для получения покрытия вначале определяли концентрацию стерически доступных групп с лабильным протоном в полученном *FLG*. С этой целью использовали хорошо отработанную методику Чугаева-Церевитинова. Далее готовили суспензию *FLG* в толуоле к которой добавляли расчетное количество диизоцианата.

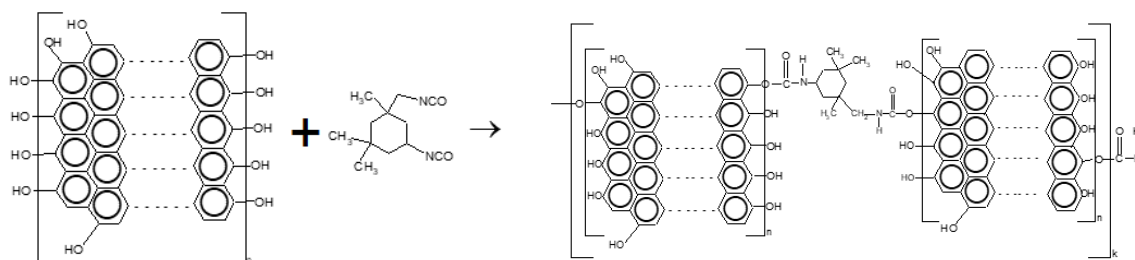


Рис. 1. Схема получения сконденсированного графена.

Полученный композит выдерживали в поле ультразвука (5 минут) и методом полива наносили на металлическую (Ст3) подложку. Для окончательного формирования покрытия нанесенное покрытие досушивали при 40⁰С в воздушном термостате в течении 6 часов. Определенная нами толщина покрытия составила 90 микрон. Для определения защитных свойств покрытия в условиях агрессивной среды на защищенную и незащищенную часть пластинки нанесли по 1мл. концентрированной серной кислоты (86%). Вид пластинки после выдержки в течении 4 и 16 часов показана на рисунке 2.

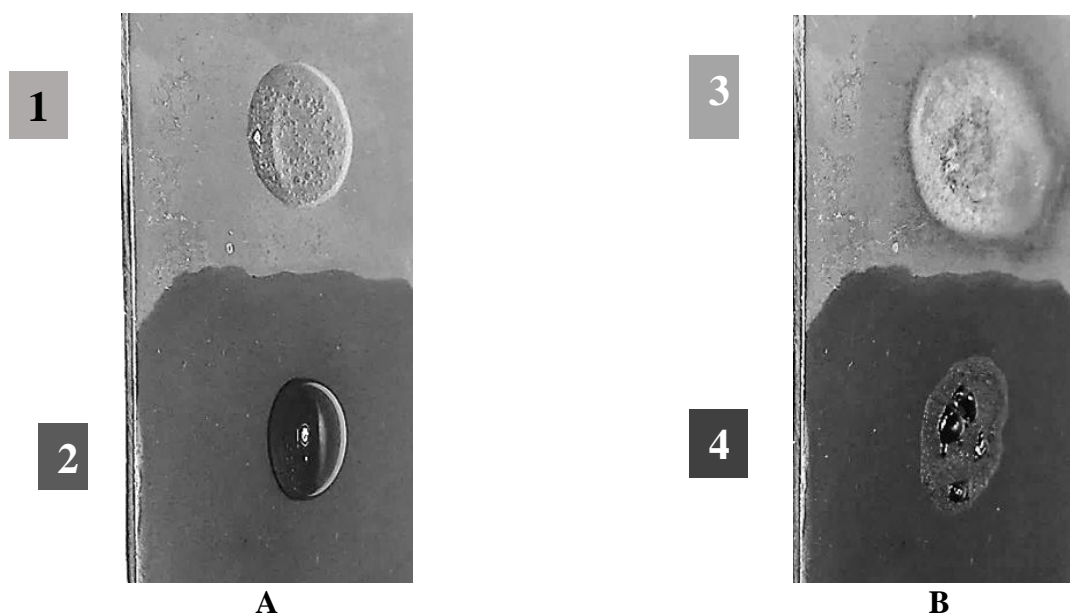


Рис. 2. Результаты исследования стойкости кислотам. А - исходная пластина (1) и покрытая графеновым покрытием (2) после 4 часов контакта с кислотой; Б - исходная пластина (3) и покрытая графеновым покрытием (4) после 12 часов контакта с кислотой.

Как показывает рисунок 2, графеновое покрытие эффективно препятствует химической атаке концентрированной серной кислоты до 16 часов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ № 20-53-04026.

Литература

1. Chen S, Brown L, Levendorf M, Cai W, Ju SY, Edgeworth J. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy. ACS Nano. 2011; 5:1321-1327.
2. Karolina Ollik, Marek Liede Review of the Application of Graphene-Based Coatings as Anticorrosion Layers //Coatings 2020, 10, 883; doi:10.3390/coatings10090883.
3. Voznyakovskii, A.P; Vozniakovskii, A.A.; Kidalov, S.V., New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers //Nanomaterials 2022, 12 (4), 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ХАЙ-ТЕК МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

С.А. Кузнецов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
«ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, Апатиты,
Академгородок 26а*

E-mail: s.kuznetsov@ksc.ru

Каталитические системы нового поколения Mo₂C/Mo. Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10-12 % объемных СО. Реакция паровой конверсии (РПК) монооксида углерода используется для того, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку СО является ядом для анода топливного элемента.

Высокотемпературная РПК обычно проводится на феррохроме (Fe₃O₄/Cr₂O₃) в качестве катализатора при температурах 300 – 450°C, что позволяет снизить содержание СО до 2 % объемных и получить дополнительные количества водорода. Затем этот продукт подвергается низкотемпературной РПК с использованием катализатора Cu/ZnO/Al₂O₃ при температуре 160-250°C, что снижает концентрацию СО до 0.1 % объемного. Однако низкотемпературный катализатор занимает примерно 70% объема всей каталитической системы топливного процессора, к тому же он является пирофорным из-за окисления Cu до Cu₂O или CuO, что делает его потенциально опасным и не практичным, поскольку необходим строгий контроль температуры для проведения низкотемпературной реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Электрохимическим синтезом получена каталитическая система нового поколения Mo₂C/Mo для топливного процессора в комбинации с топливным элементом, размещенных непосредственно на борту транспортного средства. Показано, что данная композиция для реакции РПК имеет каталитическую активность на три порядка выше, чем объемная фаза карбида молибдена и промышленного катализатора [1]. Предлагаемая каталитическая система компактна, не деградирует в течение многих циклов в отличие от известных катализаторов.

Микроструктурированные реакторы. Микрореакторы представляют собой относительно новый тип химических реакторов. Их характерной особенностью является малый размер реакционных каналов (обычно 100-300 микрон в поперечном сечении и 10-40 мм по длине). Данный тип реакторов находит широкое применение в процессах оптимизации состава активного компонента катализаторов, в реакциях с большими температурными эффектами, часто протекающими при температурах (400-700°C) с участием кислорода и воды.

В качестве материала микрореактора используется молибден вследствие его высокой температуры плавления и теплопроводности и в тоже время низкого коэффициента линейного расширения. Однако молибден корродирует в контакте с агрессивными газами и парами воды, что вызывает деградацию каталитических покрытий. Поэтому необходимо создание композитного материала для микроструктурированного реактора, защищающего его от окисления при температуре 400-700°C и контакте с агрессивными газами и парами воды, со временем эксплуатации не меньше 5000 часов.

Разработаны методы синтеза в солевых расплавах Mo-Si-B покрытий для защиты от окисления микроструктурированных реакторов, изготовленных из молибдена. Показано, что при борировании предварительно синтезированного соединения MoSi₂ в зависимости от условий синтеза наблюдалось образование нескольких боридных фаз, причём жаростойкость композиций Mo_xBy-MoSi₂/Mo возрастала в ряду MoB₄>Mo₂B₅>MoB₂>MoB. Были найдены оптимальные режимы борирования, приводящие к формированию фазы MoB₄ в матрице покрытия MoSi₂.

Исследование композиционных материалов MoB₄ (12-15 мас.%) - MoSi₂/Mo с покрытиями толщиной 5-7 мкм, полученных при катодной плотности тока 5 мА см⁻² и

температуре 800°C показало, что не наблюдается «чумного» окисления испытываемых изделий в воздушно-водяной смеси (2.3 мас.% H₂O) при температуре 500°C в течение 700 часов, а убыль массы композиции составляет $6.5 \cdot 10^{-4}$ мг см⁻²·ч⁻¹.

Криогенные гироскопы. Криогироскопы основаны на использовании явления сверхпроводимости. Подвес ротора в них осуществляется в магнитном поле сверхпроводника. Одним из ключевых элементов криогенного гироскопа является ротор с нанесенным сверхпроводящим покрытием. Этот гироскоп конструктивно относительно прост и состоит из небольшого числа основных элементов. Все это позволяет добиться значительного снижения влияния возмущающих факторов на его работу, что позволяет значительно повысить точность ориентации движущихся объектов в пространстве. В качестве материала сверхпроводящего покрытия был выбран ниобий. Это обусловлено несколькими причинами. Он имеет наибольшую область идеального диамагнетизма. Ниобий является технологичным материалом и легко поддается обработке механическими, химическими и электрохимическими методами.

Электроосаждение покрытий ниобия на сферические образцы диаметром 10 мм, изготовленные из углеситалла, проводилось в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-K₂NbF₇(8 мас.%) при температуре 750 °С. В качестве анода использовался металлический ниобий. Катод был выполнен в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков. Нижний диск имеет бортик для предотвращения падения сферы и укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекатывания между дисками. Неупорядоченная траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине осадки. Скорость вращения мешалки во всех экспериментах была выбрана равной 35 оборотов в минуту. В ходе исследований было установлено, что оптимальная катодная плотность тока для получения сплошных равномерных покрытий составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$ А·см⁻². Нанесение покрытий проводили в два этапа: первый электролиз – 12 часов, второй – 8 часов. Данная схема позволяет получить равномерное покрытие толщиной до 140 мкм [2].

Были получены покрытия на сферических образцах с обычным центром тяжести. Однако такие образцы вращались хаотично в магнитном поле. Поэтому на следующем этапе исследования покрытия наносили на образцы со смещенным центром тяжести, который создавался путем среза части материала подложки (создание «пояска» по диаметру), что приводило к появлению преимущественной оси вращения.

Измерены сверхпроводящие свойства ротора с электролитическим покрытием ниобия на углеситалле и ротора из цельнометаллического ниобия – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние и критические поля перехода при разных температурах. Испытания полученных образцов углеситалла с электролитическими ниобиевыми покрытиями показали, что их сверхпроводящие характеристики не уступают образцам из высокочистого цельнометаллического ниобия.

Литература

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A. and Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application. // Coatings. 2023. V. 13. 352.
2. Dubrovskiy A., Okunев M., Makarova O. and Kuznetsov S. Superconducting niobium coatings deposited on spherical substrates in molten salts. // Coatings. 2018. V. 8. 213.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМ ВаО-Al₂O₃ И ВаО-Al₂O₃-SiO₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

С.И. Лопатин, З.Г. Тюрнина, Н.Г. Тюрнина, С.М. Шугуров, И.Г. Полякова, Е.А. Балабанова
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
E-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Системы на основе ВаО-Al₂O₃ и ВаО-Al₂O₃-SiO₂ сочетают в себе высокую огнеупорность, термостойкость, механическую и химическую устойчивость, и имеют хорошие электрофизические параметры. Составы этой системы используется для получения керамики и стеклокерамики и могут служить основой для разработки высокоэффективных специальных высокотемпературных покрытий. Синтез и эксплуатация материалов зачастую протекают при повышенных температурах. При этом может изменяться состав композита за счет избирательного испарения легколетучего компонента. Задача определения температурных пределов неизменности состава и термодинамических характеристик бинарных и более сложных алюмооксидных систем, позволяющих предсказывать высокотемпературное поведение материалов, является весьма актуальной.

Согласно фазовой диаграмме в системе ВаО-Al₂O₃ существуют соединения состава ВаО-6Al₂O₃, ВаО-Al₂O₃ и 3ВаО-Al₂O₃, Ва₄Al₂O₇, Ва₅Al₂O₈, Ва₇Al₂O₁₀, Ва₈Al₂O₁₁ и Ва₁₀Al₂O₁₃ плавящиеся конгруэнтно при температурах 2173, 2103 и 2030 К соответственно. Первые четыре соединения термически устойчивы и плавятся конгруэнтно, остальные при повышенных температурах подвергаются термической диссоциации. В системе ВаО-Al₂O₃-SiO₂ установлено существование только одного термически прочного тройного соединения ВаО-Al₂O₃-2SiO₂. При температуре выше 2073 К существует широкая область гомогенного расплава.

Процессы парообразования и определение термодинамических свойств вышеперечисленных систем изучались методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии. Образца испаряли из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцами осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром с точностью ±10 К. В один из отсеков камеры загружали исследуемый образец, а во второй, сравнительный, попеременно оксид бария и диоксид кремния.

Образцы были синтезированы методом твердофазового в интервале температур 1250-1500°C при изотермической выдержке от 7 до 12 часов в воздушной атмосфере печи. В качестве исходных реагентов использовали ВаСО₃, SiO₂ и Al₂O₃ марки «чда». Степень взаимодействия исходных реагентов контролировалось с помощью РФА на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α излучения. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF2.

В масс-спектрах пара над системой ВаО-Al₂O₃ в температурном интервале 1630-2240 К фиксировались пики ионов Ва⁺ и ВаО⁺ с энергиями появления, совпадающими с энергиями ионизации атомарного бария и ВаО. Алюминий содержащие ионы в масс-спектрах пара над изученными образцами начинали фиксироваться при значительно более высоких температурах. В масс-спектрах пара над системой ВаО-Al₂O₃-SiO₂ дополнительно фиксировались пики SiO⁺, отвечающие переходу в пар монооксида кремния.

Активность оксида бария в конденсированной фазе определялась по уравнению (1).

$$a(\text{BaO}) = \frac{p(\text{BaO})}{p^0(\text{BaO})} = \frac{I(\text{BaO}^+)}{I^0(\text{BaO}^+)} \quad (1)$$

Здесь p и p^0 – парциальные давления оксида бария над образцом и индивидуальным оксидом бария, а I и I^0 – интенсивности ионного тока ВаО⁺ в масс-спектрах пара над образцом и ВаО.

В системе ВаО-Al₂O₃-SiO₂ активность оксида бария определялась по уравнению (1), активность диоксида кремния – по уравнениям (2, 3).

$$a(\text{SiO}_2) = \frac{p(\text{SiO})p(\text{O})}{p^0(\text{SiO})p^0(\text{O})} \quad (2)$$

$$p(\text{O}) = p(\text{Ba})\sqrt{M(\text{O})/M(\text{Ba})} \quad (3)$$

В области гомогенного расплава активность оксида алюминия вычислялась по уравнению Гиббса-Дюгема.

По результатам определения активностей компонентов расплава была получена зависимость изменения энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса в системе BaO–Al₂O₃ от концентрации BaO в конденсированной фазе при температуре 2100 К.

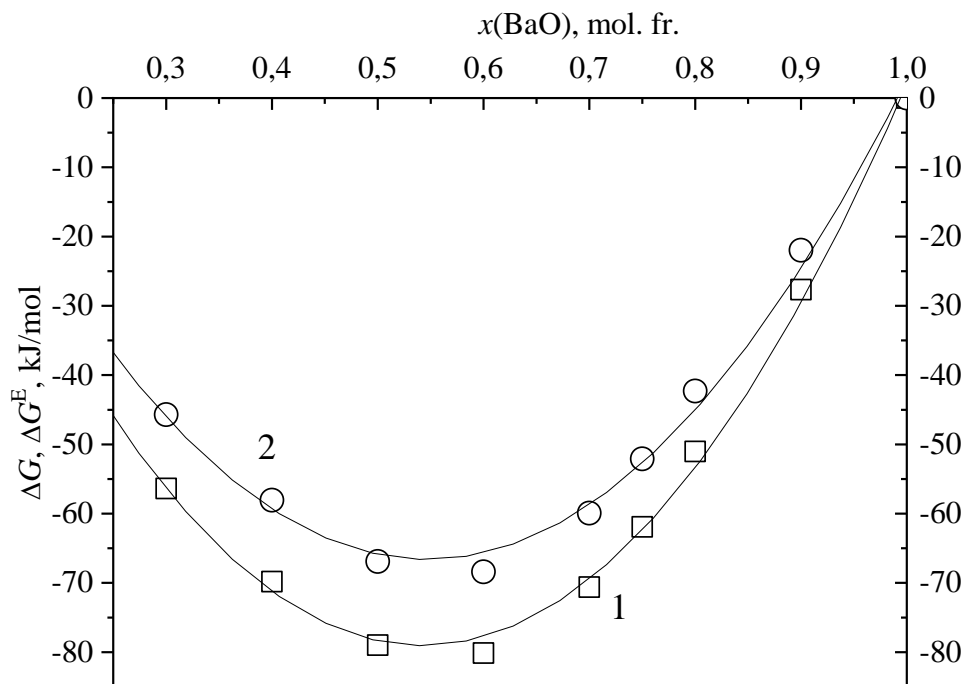


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса в системе BaO–Al₂O₃ от концентрации BaO в конденсированной фазе при температуре 2100 К (1 – BaO, 2 – Al₂O₃).

Для образцов системы BaO-Al₂O₃-SiO₂, содержащих в своем составе от 10 до 90 мол. % BaO и соотношении концентраций Al₂O₃ и SiO₂, равным 3:2, определены активности компонентов конденсированной фазы и значения энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса (таблица).

Таблица 1. Значения активностей компонентов конденсированной фазы, энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса

x _i , mol. fr			a _i			-ΔG, kJ/mol	-ΔG ^E , kJ/mol
BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
0.10	0.54	0.36	3.0×10 ⁻³	0.23	0.35	30.20	14.16
0.20	0.48	0.32	4.1×10 ⁻³	0.056	0.20	51.67	33.76
0.30	0.42	0.28	5.4×10 ⁻³	0.014	0.13	67.74	49.09
0.40	0.36	0.24	6.4×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	0.06	81.73	63.17
0.50	0.30	0.20	1.17×10 ⁻²	8.5×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻²	86.35	68.60
0.60	0.24	0.16	0.10	2.8×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻²	67.71	51.47
0.70	0.16	0.12	0.20	1.2×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻³	54.25	40.50
0.80	0.12	0.08	0.43	5.7×10 ⁻⁵	3.6×10 ⁻³	39.61	28.66
0.90	0.06	0.04	0.69	2.8×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻³	21.13	14.36

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МЕТОДОМ ГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА

С.П. Богданов^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26.

²НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49.

E-mail: BogdanovSP@mail.ru

Технологии изготовления изделий из порошков широко распространены в керамическом производстве, металлургии, а последнее время и в аддитивном производстве. Консолидация порошков, в том числе тугоплавких материалов, имеет ряд трудностей, таких как: трудности гомогенизации композиции, необходимость высоких температур при спекании, возможная рекристаллизация зёрен в процессе спекания. Один из вариантов решения этих проблем – предварительное нанесение на поверхность частиц исходных порошков функциональных покрытий. Основное назначение покрытий – активация процесса спекания.

Активное развитие аддитивных технологий неизбежно приводит к расширению номенклатуры используемых материалов для 3D-печати, как металлических, так и керамических. Однако, в настоящий момент наблюдается дефицит новых материалов [1]. Промышленность выпускает ограниченный круг металлов и сплавов, отвечающих требованиям, необходимым для их использования в 3D-принтерах. Практически отсутствует производство керамических порошков для этих целей. Одним из возможных способов расширить характеристики имеющихся промышленных металлических порошков для аддитивного производства – это их легирование, в т.ч. поверхностное. Для активации процесса печати из керамических порошков также могут быть использованы частицы типа «ядро-оболочка».

Для получения покрытий на порошках, особенно микронных и нано-размерных, наиболее подходящим методом является осаждение плёнок из газовой фазы, в том числе газовый транспорт. Суть газотранспортных реакций заключается в том, что твёрдое (или жидкое) вещество взаимодействует с каким-либо газообразным веществом с образованием газообразного продукта, который, после переноса в другую часть системы, при изменении условий равновесия разлагается с выделением исходного вещества.

В качестве веществ, которые способны служить транспортными агентами, известны: кислород, водород и углеводороды, вода, CO₂, CO, галогены, HCl и др. При выборе гетерогенной системы, пригодной для транспорта вещества, важно, чтобы равновесие системы в данном диапазоне температур не было резко смещено ни вправо, ни влево. Самым распространённым агентом, используемым для транспорта металлов во время их химико-термической обработке (ХТО), например, хрома, является хлористый аммоний [2]. В последние годы в качестве транспортного агента с широким спектром транспортируемых металлов предложен йод [3].

С помощью йодного транспорта получены покрытия на тугоплавких материалах: оксидах, карбидах, нитридах, алмазе. Применение метода ХТО широко известно для стальных изделий, однако для стальных порошков он не используется. Одна из трудностей на пути распространения данного способа для обработки порошков является необходимость высокой температуры, как правило от 1000°C и выше. Но такая температура может привести к спеканию порошка.

В докладе продемонстрированы примеры нанесения оболочек на керамические и металлические порошки с помощью йода и хлористого аммония при температурах от 500°C. Показаны особенности структуры и свойств плакированных порошков.

Представлены результаты использования порошков «ядро-оболочка» для получения различных композиционных материалов, как методами традиционных керамических технологий (свободное спекание, горячее прессование), так и методами микроплазменного напыления, 3D-печатью.

Исследование выполнено за счет Гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

Литература

1. Gu., D., New metallic materials development by laser additive manufacturing. Laser Surface Engineering, 2015, pp. 163–180.
2. Meier, G.H., Cheng, C., Perkins, R.A., Bakker, W., Diffusion chromizing of ferrous alloys, Surface and Coatings Technology, 1989, vol. 39-40, pp. 53-64.
3. Bogdanov, S.P., Preparation of Coatings on Powders by the Iodine Transport Method, Glass Physics and Chemistry, 2011, vol. 37, no. 2, pp. 172–178.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКИ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

К.А. Воротилов, А.С. Сигов

*НОЦ «Технологический центр», МИРЭА- Российский технологический университет
(РТУ МИРЭА), Москва, 119454, Российская Федерация*

E-mail: vorotilov@mirea.ru

В докладе рассмотрены методы формирования, свойства и применения в технологиях электроники тонких пленок различных функциональных материалов: периодических мезопористых органосиликатов, прозрачных проводящих оксидов на основе никелатов редкоземельных элементов, сегнетоэлектрических материалов с пористой структурой и композитов на их основе.

Рассмотрены различные типы органосиликатных материалов с нанометровым размером пор и различной конфигурацией пористой структуры, сформированных методом молекулярной самосборки и их применение в качестве изолирующего диэлектрика с низкой диэлектрической проницаемостью в технологических процессах производства интегральных схем. Матричный материал представляет из себя неорганически-органический гибрид, в котором наряду с кремний-кислородным каркасом присутствуют мостиковые органические группы для упрочнения каркаса и терминальные метильные группы для гидрофобизации поверхности пор [1,2].

В докладе рассмотрены также методы формирования и обеспечения необходимой микроструктуры тонких пленок многокомпонентных оксидов: никелата лантана [3], пористых пленок цирконата-титаната свинца (PZT) [4]. Для формирования пористой структуры сегнетоэлектрика в качестве структурообразующих компонентов использованы молекулы поливинилпирролидинона, обрывающие цепочки поликонденсационных связей с формированием пор, а также неионогенные поверхностно-активные вещества, образующие в растворе мицеллы, взаимодействие которых приводит к созданию органических шаблонов различной конфигурации. Рассмотрены структурные характеристики, механизмы формирования, роль границ раздела и свойства формируемых пленок. Сформированная пористая сегнетоэлектрическая пленка может служить шаблоном для заполнения пор другим материалом с целью создания композитной структуры, например, сегнетоэлектрик-полупроводник. Среди перспективных применений пористой керамики и композитов: пьезоэлектрические МЭМС, пироэлектрические детекторы, технологии памяти, газовые сенсоры и пр.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-79-30016) и Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ для университетов № FSSFZ-2023-0005).

Литература

1. Vishnevskiy A. et al, Materials 13, 04484 (2020).
2. Rezvanov A. A., et al, Materials Chemistry and Physics 290, 126571 (2022).
3. Atanova A. et al, Molecules 28(4), 1938 (2023).
4. Atanova A. et al, Journal of the American Ceramic Society 105, 639 (2022).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ В СКОЛЬЗЯЩЕЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

В.А. Матвеев

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

E-mail: matveev_va@npi.nrcki.ru

Исследования структуры тонких пленок и приповерхностных областей представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Результаты таких исследований могут приоткрыть завесу тайны природы приповерхностных процессов и позволить изучить особенности размерных эффектов в системах с пониженной размерностью. Получение данной информации сопряжено с рядом трудностей, вызванных, главным образом, небольшой толщиной пленок и малым количеством вещества в приповерхностных слоях. Методы рентгеновской рефлектометрии и дифракции в скользкой геометрии как раз позволяют решить данную проблему. В представленной работе приведены результаты исследований тонких пленок вышеперечисленными методами. Все исследования проводились с помощью рентгеновского дифрактометрического комплекса Rigaku SmartLab (CuK α , 45 кВ, 200 мА, НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, Гатчина).

В первой части приведены результаты исследования тонких кремнезёмных пленок содержащих наночастицы Pt и Pd. Образцы получались путем нанесения золь методом центрифугирования (spin-coating) с последующей сушкой при $T = 250^{\circ}\text{C}$. Получаемые пленки исследовались с помощью метода рентгеновской рефлектометрии, результаты которой приведены на рис. 1. Период осцилляций зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения R от величины переданного волнового вектора q обратно пропорционален толщине пленки, а затухание осцилляций дает информацию о величине шероховатости границ слоев.

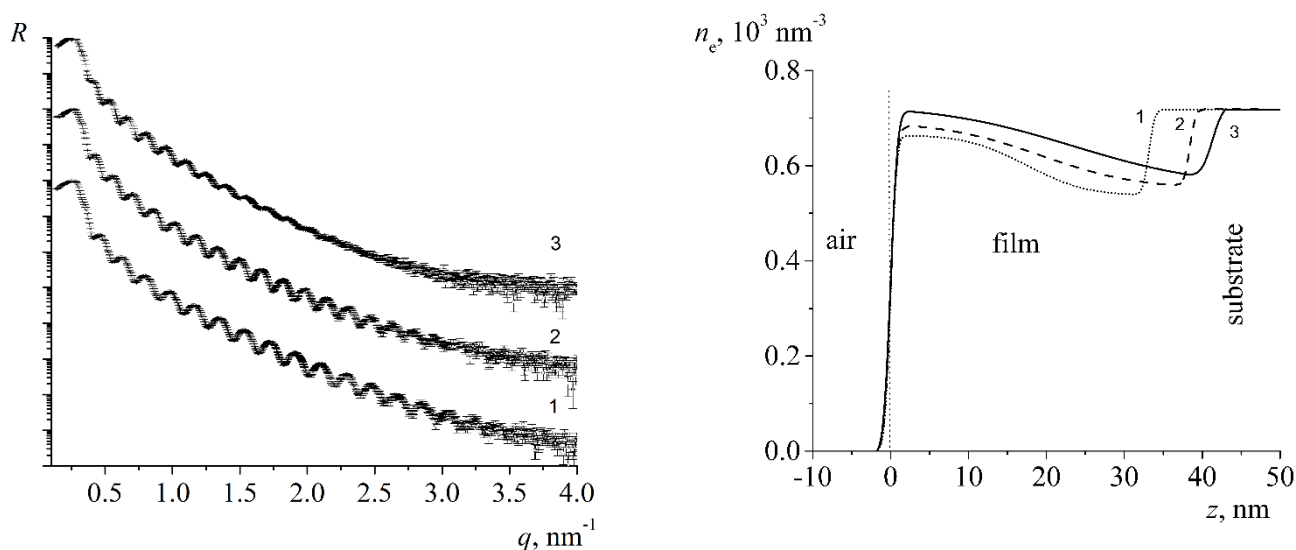


Рис. 1. Зависимости коэффициента отражения рентгеновского излучения R от величины переданного волнового вектора q (слева) и профиль распределения электронной плотности n_e по глубине z (справа) для кремнезёмных пленок с разным содержанием наночастиц Pt и Pd: 1 – 20Pt_5Pd; 2 – 20Pt_10Pd; 3 – 20Pt_20Pd.

Из данных рентгеновской рефлектометрии было установлено, что толщина пленок возрастала от 33 до 41 нм при увеличении содержания наночастиц металла в исходном золе, в тоже время шероховатость поверхности образцов увеличивалась гораздо слабее: от 0.6 до 0.7 нм.

Обработка рефлектометрических данных позволила восстановить глубинный профиль распределения электронной плотности в исследованных образцах (Рис. 1, справа). Наличие градиента электронной плотности, с ростом этой величины вблизи верхних границ кремнеземных пленок, свидетельствует о том, что в данных образцах частицы металлов концентрируются преимущественно вблизи поверхности. Подобное распределение наночастиц металлов уже наблюдалось нами ранее в кремнеземных пленках содержащих наночастицы Pt [1]. Преимущественное концентрирование металлических наночастиц также было установлено из данных рентгеновской рефлектометрии и подтверждено данными обратного резерфордовского рассеяния (RBS).

Интересным примером использования метода дифракции в скользящей геометрии является наблюдение фазового перехода в системе «нанопленка Pd–H₂» в режиме “in-situ”, которое было получено в работе [2]. В ходе эксперимента образец пленки Pd помещался в специализированную камеру, оснащенную системой продувки водородом. Образец обдувался водородом в течение 100 сек, после чего камера герметизировалась и устанавливалась на гониометр рентгеновского дифрактометрического комплекса. На рис. 2 представлены дифрактограммы Pd-слоя, находящегося: в воздушной среде до сорбции водорода (кривая 1), в атмосфере водорода (кривая 2) и в воздушной среде после процесса десорбции водорода (кривая 3).

На дифрактограмме образца до его продувки водородом (кривая 1) наблюдались брэгговские пики, соответствующие α -фазе палладия (ICSD 01-087-0643). После обдувки образца водородом брэгговские пики сместились в сторону меньших углов, что свидетельствует об переходе α -фазы Pd в β -фазу PdH (ICSD 03-065-0557) (кривая 2). Последующая десорбция водорода и продувка образца воздухом в течение 600 сек приводила к обратному смещению пиков в α -фазу металлического Pd (кривая 3).

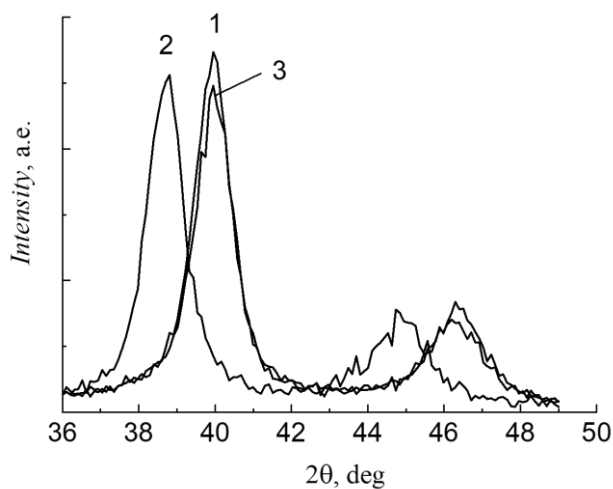


Рис. 2. Дифрактограммы пленки Pd: 1 – α -фаза Pd в воздушной среде (до продувки водородом), 2 – β -фаза PdH в атмосфере водорода, 3 – α -фаза Pd после продувки образца воздухом. [2]

Литература

1. О.А. Шилова, Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, В.Ю. Байрамуков, А.П. Кобзев Состав, структура и морфология поверхности наноразмерных платиносодержащих пленок, получаемых из золь // Физика и химия стекла. (2016) Т 42, №. 1, С. 112-122.
2. В.А. Шутаев, Е.А. Гребенщикова, В.А. Матвеев, Н.Н. Губанова, Ю.П. Яковлев Кинетика изменения оптической прозрачности нанопленок палладия при взаимодействии с водородом // Оптика и спектроскопия. (2023) Т 131, №. 3, С. 419-429.

ЧТО ТАКОЕ МОРСКОЕ ОБРАСТАНИЕ И КАК С НИМ БОРОТЬСЯ

В.В. Халаман^{1,2}

¹Зоологический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург

E-mail: VKhalaman@gmail.com

Морское обрастание – несколько видоизмененная копия так называемых эпибентосных сообществ, миллионы лет существующих на твердых грунтах естественного происхождения. Эти сообщества имеют свою структуру, богатый видовой состав и определенные закономерности развития. Поэтому борьба с обрастаниями – борьба не с отдельными «вредными» видами морских организмов, а борьба с весьма пластичной и устойчивой экосистемой. Человечество с античных времен с переменным успехом ведет эту борьбу. К настоящему времени пришло осознание того, что использование сильных ядов, хотя и дает ярко выраженный эффект, но ведет к отравлению всего водоема, что негативно сказывается не только на всех его обитателях, но в конечном счете и на самом человеке. Поэтому важнейшей задачей стала разработка экологически безопасных противообрастающих покрытий. Одной из принципиальных идей, лежащей в основе разработки таких покрытий, является не стремление убить живой организм, но тем или иным способом не дать прикрепиться к защищаемой поверхности личинкам обрастателей. Эта идея реализуется самыми различными способами: от создания супергладких и супергидрофобных покрытий до использования физических эффектов и химических веществ, отпугивающих личинки организмов – обрастателей. Важным подспорьем в разработке экологически безопасных противообрастающих покрытий оказалась сама Природа. Дело в том, что обрастанию подвержены не только неживые, но и живые объекты. Однако многие морские животные и растения обладают высокоэффективными химическими методами защиты от эпibiоза. Поиск, выделение, анализ и попытки применения этих веществ является весьма перспективным направлением в разработке экологически безопасных противообрастающих покрытий. Примечательно, что «химическим оружием» против обрастателей обладают не только экзотические тропические виды, но и организмы, населяющие умеренные, субарктические и арктические моря. Всем этим аспектам будет уделено внимание в докладе.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ОТ МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ В БЕЛОМ МОРЕ

О.А. Шилова¹, В.В. Халаман^{1,2}, Т.А. Кочина¹, Ю.А. Кондратенко¹, Л.Н. Ефимова¹,
Л.Н. Красильникова¹, И.Б. Глебова¹, Г.С. Соколов¹, В.И. Вошиков¹, А.Ю. Комендантов^{1,2},
Ю.Е. Горшкова³, К.А. Краснов⁴

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург

²Зоологический институт Российской академии наук, Санкт-Петербург

³Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

⁴Научно-клинический центр токсикологии им. акад. С.Н. Голикова ФМБА, Санкт-Петербург

E-mail: olgashilova@bk.ru

Морское обрастание – источник серьезных экономических проблем. Один из современных способов борьбы с ним – защита поверхностей с помощью противообрастающих покрытий, в состав которых в большинстве случаев входят различные биоциды. Однако сильнодействующие токсичные вещества загрязняют окружающую среду, губительно влияют на биоту. В последнее время в мире ширится движение за отказ от жестких биоцидов, используемых, в т.ч. в защитных покрытиях. В частности, решением Международной конвенции о контроле над вредными противообрастающими системами на судах (Antifouling Systems Convention) запрещено применять противообрастающие системы, содержащие оловоорганические соединения, являющиеся высокоэффективными, но высокотоксичными

биоцидами. AFS-Конвенция распространяется на суда под флагами государств – сторон Конвенции, и суда, заходящие в порты таких государств. Перед научным сообществом стоит проблема разработки эффективно действующих биоцидов, но экологически безопасных или в нетоксичных концентрациях. Ключевым моментом в формировании обрастания является оседание и прикрепление личинок животных-обрастателей, а также спор водорослей [1]. Поэтому для успешной борьбы с обрастанием необходимо предотвратить его развитие на этой начальной фазе.

В наших исследованиях изначально основное внимание было уделено поиску экологически безопасных биоцидов, которые противодействовали бы прикреплению морских обрастателей [2]. Исследовались оксиды и внутрикомплексные соединения биогенных металлов (Cu, Zn, Co), а также наночастицы Cu и Ag, в т.ч., распределенные на пористых носителях. Обнаружено селективное действие биоцидов на различные виды обрастателей. Интересным и перспективным начинанием в наших исследованиях является использование биоцида, изготовленного из экстракта морской губки *Halichondria panicea*. В качестве сравнения были использованы традиционно применяемые жесткие биоциды – хроматы и фосфаты. Проводимые на протяжении 5 лет в Белом море, на биостанции ЗИН РАН «мыс Картеш» натурные испытания неопровержимо указывают на то, что химический состав и физико-механические свойства поверхности оказывают существенное влияние на противообрастающие свойства покрытия. Особенно ярко этот эффект проявляется при использовании «мягких» биоцидов. Для исследования поверхности был применен метод атомно-силовой микроскопии, включающий оценку рельефа поверхности, фазового контраста, модуля Юнга и работы адгезии. Немаловажным для точной оценки эффективности разрабатываемых противообрастающих покрытий с использованием «мягких» биоцидов является знание хода естественной сукцессии сообществ обрастания и учет межгодовых климатических флуктуаций.

Литература

1. Railkin A. I. Marine Biofouling: Colonization Processes and Defenses (Boca Raton (Florida, USA): CRC Press: 2004.
2. Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю., и др. Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1-20. DOI: 10.31857/S0132665120060244.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ «КАРБИД ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА – УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО» И ИМПЕДАНС СПЕКТРОСКОПИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

А.Н. Грязнов¹, Д.С. Слесарев¹, В.С. Долматов²

¹*Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал,
184209, Апатиты, ул. Ферсмана 50а*

²*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
«ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209, Апатиты, Академгородок 26а*

E-mail: v.dolmatov@ksc.ru

Карбиды тугоплавких металлов применяются в различных отраслях промышленности в качестве защитных или абразивных материалов благодаря их уникальным свойствам [1]. В 1970е гг. впервые были опубликованы работы по каталитическим свойствам карбидов различных металлов [2]. Синтезированные в расплавленных солях методом бестокового переноса карбиды тантала, ниобия и молибдена на поверхности углеродных волокон обладают электрокаталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода [3].

Развитая поверхность углеродного волокна позволяет создавать композитные материалы с высокой удельной поверхностью. Такой подложкой для осаждения покрытий служило углеродное волокно марки Карбопон-В-22 (Беларусь). В стеклогуглеродный тигель марки СУ-2000 (Россия) помещали соли следующего состава: эквимольная смесь NaCl–KCl, 15-30% мас. металлосодержащей соли и 5% мас. стружки или порошка металла, карбид которого синтезировали. Тигель помещали в стальную реторту. Система герметично закрывалась и вакуумировалась до остаточного давления 1-3 Па сначала при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагревании до 300 °С. Плавление солевой смеси осуществляли до температуры 850 °С. Выдержку расплава в контакте с металлом на дне тигля проводили в течение минимум 2 часов, благодаря чему происходило взаимодействие металлосодержащей соли с металлом с образованием комплексов этого металла в промежуточной степени окисления. Затем через специальное технологическое отверстие на молибденовом токоподводе опускали образец углеродного волокна Карбопон-В-22 в расплав солей. Длительность синтеза бестокового переноса в среде расплавленных солей составляла 1-24 часа.

В результате переноса электроотрицательного металла Me на более электроположительную подложку через расплав солей с протеканием на поверхности подложки реакции диспропорционирования [4] были получены монофазные продукты – карбиды тантала TaC, ниобия NbC и молибдена Mo₂C. Толщина покрытий карбида тантала и карбида ниобия на поверхности углеродного волокна составляла порядка 50-250 нм. При синтезе карбидов молибдена на поверхности углеродных волокон образовывались кристаллы, размеры которых варьировали в пределах 8-20 мкм. При этом диаметр самого углеродного волокна в поперечном сечении составлял 5-8 мкм.

В работах ранее были продемонстрированы электрокаталитические свойства синтезированных композитных материалов TaC/C, NbC/C и Mo₂C/C в реакции электрокаталитического разложения пероксида водорода при анодной поляризации [3]. Было установлено, что скорость реакции разложения пероксида водорода увеличивается в следующем ряду: Mo₂C < TaC < Pt < Cu < NbC. Исследование кинетики было проведено также на традиционных платиновом и медном катализаторах для сравнения их электрокаталитической активности с карбидами тугоплавких металлов. Были рассчитаны энергии активации для каждого из электродных материалов.

Исследование кинетики электрокаталитического разложения пероксида водорода на поверхности композитных материалов TaC/C, NbC/C и Mo₂C/C продолжилось с изучением методом импеданс спектроскопии структуры двойного электрического слоя (ДЭС),

образующегося на поверхности электродных материалов. Важность и необходимость исследования ДЭС объясняется тем, что для протекания процесса на электроде необходимо, чтобы ион прошел через двойной электрический слой либо из раствора к электроду, либо в обратном направлении. При этом ион будет испытывать влияние электрического поля двойного слоя, зависящее от строения поля.

Исследование двойного электрического слоя методом импеданс спектроскопии в широком диапазоне потенциалов на поверхности композиционных материалов карбидов молибдена $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, тантала TaC/C и ниобия NbC/C было проведено в 1 М растворе сульфата натрия и в растворе пероксида водорода. Сульфат натрия был выбран в качестве системы, в которой в широком диапазоне потенциалов не происходит электродных реакций, влияющих на двойной электрический слой.

Импеданс спектроскопия проводилась с помощью электрохимической лаборатории Voltalab PGZ301 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Выполнялась съемка Найквист кривых зависимости мнимой части сопротивления от вещественной, из которой проводился расчет емкостей двойного электрического слоя.

В растворе пероксида водорода на поверхности композитных материалов "карбид тугоплавкого металла – углеродное волокно" вследствие протекающей электрокаталитической реакции, ДЭС состоит из малого количества адсорбированных ионов. Уменьшение обкладки двойного слоя приводит к снижению значений емкости. Емкостные кривые, показывающие чрезвычайно низкие значения емкости в несколько сотен nF/cm^2 , отражают более сильные электрокаталитические свойства композитного материала NbC/C по сравнению с другими композитами. Емкость двойного слоя в ряду $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$, TaC/C и NbC/C в перексиде водорода H_2O_2 уменьшается в широком диапазоне потенциалов, что хорошо согласуется с ранее установленным рядом увеличения скорости электрохимического разложения пероксида водорода $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C} < \text{TaC}/\text{C} < \text{NbC}/\text{C}$.

Были рассчитаны расстояния от поверхности композитного материала до центра ионов в электрическом двойном слое как функция потенциала, что позволило определить потенциал точки нулевого заряда в растворе сульфата натрия.

Построение кривой зависимости емкости ДЭС от потенциала может стать индикаторным экспресс-методом определения электрокаталитических свойств композитных материалов "карбид тугоплавкого металла – углеродное волокно" в реакции разложения пероксида водорода. Полученный вид емкостных кривых, практически параллельных друг другу в широком диапазоне потенциалов, позволяет в дальнейшем использовать емкость для количественной оценки каталитических свойств карбидов других металлов IV, V и VI групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Литература

1. A. Goti, F. Cardona, in *Hydrogen Peroxide in Green Oxidation Reactions: Recent Catalytic Processes*, P. Tundo and V. Esposito, Editors, p. 191, Green Chemical Reactions. NATO Science for Peace and Security Series, Series C: Environmental Security, 2008.
2. J.E. Benson, H.S. Hwang, M. Boudart Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas // *Journal of Catalysis*, 1973. P. 146-153.
3. V.S. Dolmatov, S.A. Kuznetsov Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of The Electrochemical Society*, 2021. 122501.
4. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

М.Ю. Яблоков¹, Р.В. Гайнутдинов², А.А. Мальцев³, А.А. Кузнецов¹

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393, Россия, Москва, Профсоюзная ул., 70

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, 119333, Россия, Москва, Ленинский пр-кт, 59

³Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

E-mail: yabl1@yandex.ru

Нанесение покрытий с использованием низкотемпературной плазмы в настоящее время является распространенным методом решения многих научных и практических задач [1]. Полимеризация в плазме кремнийсодержащих мономеров позволяет получать субмикронные гидрофобные покрытия с высокой адгезией к подложкам различной природы и морфологии [2]. Однако, подложками, при нанесении плазмополимеризованных покрытий, преимущественно являются однородные пленки различных материалов [3,4]. Дисперсные материалы редко использовались в качестве объектов для нанесения покрытий [5].

В данной работе был разработан метод нанесения плазмополимеризованных покрытий из гексаметилдисилоксана в тлеющем разряде на различные материалы, в том числе дисперсные. Обработка осуществлялась в вакууме в тлеющем разряде в среде смеси паров гексаметилдисилоксана и аргона. Схема установки показана на Рисунке 1.

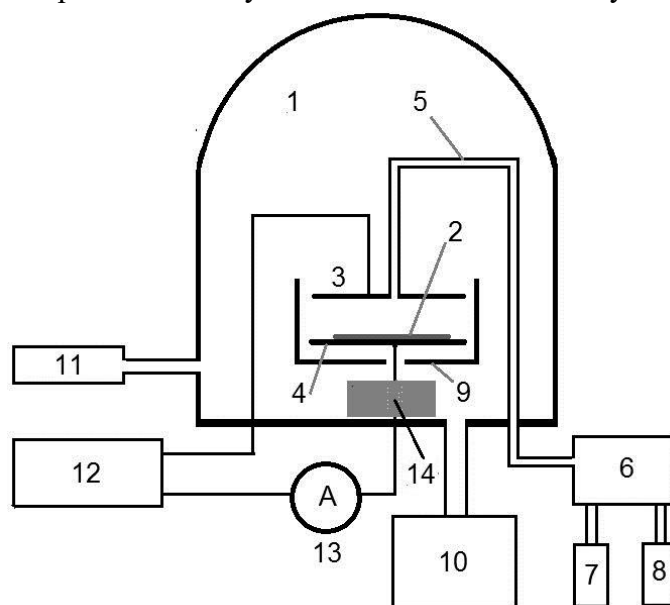


Рис. 1. Схема плазмохимической установки. 1- вакуумная камера, 2- подложка для нанесения покрытий, 3,4- электроды, 5- трубка напуска прекурсора, 6- система напуска, 7- емкость с прекурсором, 8- баллон с аргоном, 9- диэлектрический экран, 10- форвакуумный насос, 11- датчик вакуума, 12- источника питания тлеющего разряда, 13- амперметр, 14- осциллятор.

Особенностью разработанного метода является возможность реализации псевдооживленного слоя из дисперсных материалов, модифицируемых в тлеющем разряде. Этот слой формируется за счет колебаний электрода, на котором находится обрабатываемый материал. Колебательные движения электрода с частотой 50 Гц осуществляются за счет осциллятора, находящегося непосредственно в вакуумной камере.

В качестве примера использования разработанного метода модифицирования дисперсного материала в работе использовались древесные опилки. В результате обработки в тлеющем разряде в смеси паров гексаметилдисилоксана и аргона были получены древесные опилки, обладающие гидрофобными свойствами. Угол смачивания по воде составил 92° . Толщина покрытия, определенная с помощью подложки-свидетеля из монокристаллического

кремния, составила 200 нм при времени обработки в разряде 2 минуты. Мощность разряда составляла 50 Вт. С использованием атомно-силовой микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии были определены морфология и химическое строение покрытия. Было установлено, покрытие имеет высокую адгезию к различным подложкам.

Были исследованы сорбционные свойства полученных материалов. При нанесении модифицированных в плазме опилок на воду, основная часть опилок остается на поверхности воды в течение длительного времени, превышающего один месяц, в отличие от немодифицированных опилок, которые набухают и полностью тонут в воде в течение часа.

С помощью модельной системы, включающей индустриальное масло И-20, была показана возможность очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений с помощью сорбентов на основе модифицированных в низкотемпературной плазме древесных опилок.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006 по Государственному заданию ИСПМ РАН, а также в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

Литература

1. Yasuda H., Matsuzawa Y. (2005). Economical Advantages of Low-Pressure Plasma Polymerization Coating. *Plasma Processes and Polymers*, 2(6), 507-512.
2. Ma C., Wang L., Nikiforov A., Onyshchenko Y., et al. (2020). Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: from high hydrophobicity to superhydrophilicity. *Applied Surface Science*, 147032.
3. Podgorski L., Bousta C., Schambourg F., Maguin J., Chevet B. (2002). Surface modification of wood by plasma polymerisation. *Pigment & Resin Technology*, 31(1), 33–40.
4. Zanini S., Riccardi C., Orlandi M., et.al. (2008) Wood coated with plasma-polymer for water repellence. *Wood Sci. Technol.* 42, 149–160.
5. Chen G., Chen S., Zhou M., Feng W., Gu W., Yang S. (2006). Application of a novel atmospheric pressure plasma fluidized bed in the powder surface modification. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(24), 5211–5215.

ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ МЕХАНИЗМОВ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ С ОПЛАВЛЕНИЕМ

С.Ю. Жачкин, [Г.И. Трифонов](#)

ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», 394064, Россия, Воронеж, ул. Старых Большевиков 54А

E-mail: trifonov_gi@mail.ru

Восстановление изношенных деталей машин и оборудования является достаточно сложной технологической задачей, при решении которой частично изменяются некоторые ее характеристики. В качестве характерных примеров быстроизнашивающихся деталей технологического оборудования производства в рамках настоящей работы выбраны шнеки транспортирующих конвейеров [1].

Поверхности шнека конвейера, подлежащие восстановлению, покрыты загрязнениями различного характера. Поэтому все составные элементы детали были тщательно очищены. Для очистки применяли синтетические моющие средства и растворители. После очистки и мойки деталь подвергалась дефектации [2].

Дефекты основных узлов шнека показаны на рисунке 1. С целью дальнейшего использования детали с износом выше допустимого подлежат восстановлению.



Рис. 1. Дефекты шнека транспортирующего конвейера.

Прочность сцепления покрытия с основой а, соответственно, и его эксплуатационные характеристики в значительной мере зависят от чистоты восстанавливаемой поверхности, ее конфигурации и шероховатости. Для придания поверхности детали правильной геометрической формы и удаления следов износа провели механическую обработку. Для придания необходимой шероховатости поверхность восстанавливаемой детали перед нанесением покрытий подвергалась дробеструйной обработке.

Для достижения высоких значений адгезии и в целом качества получаемого покрытия восстановления нанесение производилось путем послойного напыления с помощью плазмотрона и плазмообразующего газа с последующим прекращением подачи порошка, при этом в процессе напыления покрытия в заданный период времени через плазмотрон подавали дополнительный плазмообразующий газ, и после прекращения подачи порошка производили плазменное оплавление нанесенного покрытия, в ходе которого плазмотрон задерживали на участке покрытия, которое нагревали до расплавления, фиксировали момент расплавления и после чего плазмотрон перемещали на другой участок покрытия.

Положение плазмотрона при нанесении покрытия было установлено таким образом, что угол между осью сопла плазмотрона и восстанавливаемой поверхностью детали находился в пределах 60–90°. Нанесение покрытия осуществляли на следующих режимах работы плазменной установки:

- сила тока дуги плазмотрона – 170 А;
- давление плазмообразующего газа – 0,2 МПа;
- расход плазмообразующего газа – 2,7 м³/ч;
- расход порошкообразного материала – 10 г/с;
- дистанция нанесения покрытия – 150 мм;
- скорость перемещения плазмотрона – 6,7 мм/с.

Напыление производят порошкообразным материалом, состоящим из 22-23 % от массовой доли материала – самофлюсующейся порошок ПР-Н70Х17С4Р4 с размером фракций 40-64 мкм, 72-73 % от массовой доли материала – твердый сплав ПР-ФБЮ1-4 размером фракций 40-100 мкм и 3-4 % от массовой доли материала – порошок алюминия размером фракций 30-40 мкм.

После нанесения покрытия на том же специальном оборудовании для плазменного напыления производят его плазменное оплавление при заданных технологических режимах: ток дуги плазмотрона – 190...200 А, расход плазмообразующего газа – 2,5...2,7 м³/ч при давлении 0,2 МПа; дистанция оплавления – 40...60 мм, скорость перемещения плазмотрона – 15... 18 см/мин.

Качество покрытия контролировалось внешним осмотром на отсутствие сколов, вспучиваний, отслоений, бугристости и цветов побежалости. Наличие трещин определялось с помощью лупы десятикратного увеличения.

Так, при плазменном напылении с последующим оплавлением структура оплавленного покрытия становится однородной, мелкодисперсной и приближается к структуре исходного порошка [3]. В плазменном покрытии распределение по нему элементов происходит равномерно, а при оплавлении покрытия наблюдается перераспределение элементов. Выполненный сравнительный химический анализ исходной порошковой смеси с результатами

химического анализа оплавленного покрытия показал, что химический состав изменяется незначительно за исключением алюминия, который как сильный раскислитель выгорал до 45% [4].

Таким образом, использование предлагаемого технологи восстановления позволит получить качественные покрытия, характеризующиеся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а именно повышенными значениями твердости и износостойкости.

Литература

1. Трифонов Г.И. Восстановление рабочих поверхностей шнека транспортирующих устройств плазменным напылением износостойкого композитного покрытия: дис. ... канд. техн. наук: 05.20.03 / Трифонов Григорий Игоревич // Воронеж: ВГАУ. 2022 – 166 с.

2. Жачкин С.Ю. Этапы разработки технологии восстановления деталей машин и оборудования методом плазменного напыления / С.Ю. Жачкин, Г.И. Трифонов, Н.А. Пеньков, П.В. Стрункин // Инновационные технологии и технические средства для АПК: материалы международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной 110-летию ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I». Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2022. – С. 68-72.

3. Kravchenko I.N. Metallographic Studies into the Structure and Physicomechanical Properties of Coatings Obtained Using Plasma Methods / I. N. Kravchenko, S. V. Kartsev, S. A. Velichko [et al.] // Metallurgist. – 2021. – Vol. 65. – No 7-8. – P. 893–903.

4. Kravchenko I.N. Metallurgical Features of Plasma Surfacing with Powder Hard Alloy with Addition of Aluminum Powder / I. N. Kravchenko, S. V. Kartsev, A. V. Kolomeichenko [et al.] // Metallurgist. – 2021. – Vol. 64. – No 9-10. – P. 1077–1085.

СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ НА C/C-SiC КОМПОЗИТЕ

А.Н. Астапов¹, А.А. Диденко¹, Б.Е. Жестков^{2,1}, Ел.Л. Кузнецова¹, А.С. Курбатов¹

¹ МАИ, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

² ФАУ «ЦАГИ», 140180, Московская обл., г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1

E-mail: lexxa1985@inbox.ru

Углерод-углеродные и углерод-керамические композиционные материалы являются перспективными материалами для применения в системах тепловой защиты планеров и проточных трактов двигательных установок атмосферных скоростных летательных аппаратов и многоразовых аэрокосмических транспортных средств [1]. Однако в кислородосодержащих средах применение их ограничено склонностью углерода к окислению, начиная с температур 400-450°C, и недостаточной жаростойкостью керамических матриц, что приводит к их разрушению. Наиболее эффективным способом увеличения рабочих температур композитов является нанесение жаростойких покрытий на поверхности, контактирующие с окислительными средами.

Целями настоящего исследования являлись получение покрытий на C/C-SiC композите из порошковых композиций на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ методом обжигового наплавления и изучение их окислительной стойкости на воздухе при 1650°C в статических условиях и при взаимодействии со скоростным потоком воздушной плазмы вплоть до 2200°C. Работа продолжает ранее проведенное исследование [2].

Покрытия формировали методом оплавления слоев из порошковых композиций в системе $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$. В качестве подложки использовали образцы в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной 8,5 мм из углерод-керамического композиционного материала класса C/C-SiC. Порошки смешивали с раствором коллоксилина в амилацетате и диэтилоксалате в соотношении 1:1.5. Полученные суспензии наносили на образцы кистью, а затем сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 30 мин. Термическую обработку проводили до температуры 1700°C в вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25 И2 (ООО «ОЗ

ВНИИЭТО», Россия) при давлении аргона в камере 150-200 Па. Температуру измеряли W-Re термопарой типа А1. Для повышения сплошности структуры формируемых покрытий дополнительно исследовали вариант совместного оплавления послойно нанесенных композиций из указанных порошков и порошка кремния марки КР00. Перед проведением испытаний на окислительную стойкость образцы подвергали ультразвуковой очистке в этиловом спирте на установке УЗВ-5.7 (ООО «Сапфир», Россия).

По данным рентгеновского структурного анализа основными фазами в составе сформированных покрытий являются первичные фазы $ZrSi_2$, $MoSi_2$ и ZrB_2 . Кроме того, отмечается появление в покрытиях вторичной фазы ZrC в количестве ~ 14 мол. % и исчезновение элементарного кремния. Синтез ZrC происходит в результате реакционного взаимодействия $ZrSi_2$ с углеродом, образующимся в результате пиролиза органического связующего в процессе термической обработки, а также диффундирующим из подложки C/C-SiC.

Исследованы кинетика и механизм окисления полученных покрытий в статических условиях при температуре $1650^\circ C$ на воздухе. Кинетика их окисления описывается логарифмическим законом главным образом с постоянной времени от 4,5 до 18,5 мин⁻¹. Механизм окисления включает формирование гетерогенной оксидной пленки, представленной матрицей на основе силикатного стекла, модифицированного цирконием, и частицами ZrO_2 , образующими в объеме оксидной пленки тугоплавкий каркас, плотность которого увеличивается по глубине. Выявлена различная степень селективного окисления кремния в частицах $MoSi_2$ по толщине оксидной пленки, приводящая к образованию вторичных фаз Mo/MoO_2 , Mo_3Si и Mo_5Si_3 .

Проведены огневые испытания покрытий в условиях аэрогазодинамического обтекания и неравновесного нагрева в интервале температур на лицевой поверхности образцов $T_w = 1300-2200^\circ C$ высокоскоростным потоком воздушной плазмы при скорости потока 4,5-4,8 км/с и энтальпии торможения 45-50 МДж/кг. Определены температурно-временные пределы работоспособности, характеристики уноса массы, каталитической активности и излучательной способности покрытий на заданном режиме эксплуатации. Так, покрытие состава (мол. %) 34 $ZrSi_2$, 28 $MoSi_2$, 24 ZrB_2 , 14 ZrC сохраняет работоспособность при $T_w > 1800^\circ C$ в течение не менее 1000 с, при $T_w > 1900^\circ C$ – не менее 900 с, при $T_w > 2000^\circ C$ – не менее 500 с, при $T_w > 2100^\circ C$ – не менее 350 с. Полученные значения константы скорости гетерогенной рекомбинации K_w , определенные по методике [3], для этого покрытия находятся в пределах 2 ± 1 , 5 ± 2 , 9 ± 3 и 16 ± 4 м/с при $T_w = 1300-1450$, $1500-1750$, $1750-1950$ и $2100-2200^\circ C$ соответственно.

Установлено, что основными факторами, ограничивающими работоспособность покрытий на основе системы $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$, являются сквозное окисление матрицы $ZrSi_2$ и испарение модифицированного цирконием силикатного стекла, приводящее к увеличению в оксидной пленке доли фазы ZrO_2 с высокой ионной проводимостью кислорода и каталитической активностью. Дополнительное введение в состав покрытий кремния приводит при $T_w > 1870-1880^\circ C$ к интенсивному газообразованию на границе раздела «оксидный слой – покрытие» в результате генерации летучего монооксида кремния с последующей реализацией эффектов кипения и срывной деградации оксидной пленки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10258-П, <https://rscf.ru/project/22-79-41035/>.

Литература

1. Астапов А.Н., Жаворонок С.И., Курбатов А.С., Рабинский Л.Н., Тушавина О.В. Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно-неоднородных материалов и методы их решения // *Теплофизика высоких температур*. – 2021. – Т. 59, No. 2. – С. 248 – 279. DOI: 10.31857/S0040364421020010.

2. Astapov A.N., Zhestkov B.E., Pogozhev Yu.S., Zinovyeva M.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A. The oxidation resistance of the heterophase $ZrSi_2-MoSi_2-ZrB_2$ powders – derived coatings // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 189. – P. 109587-1 – 109587-13. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109587.

3. Жестков Б.Е., Астапов А.Н., Маневич О.М., Плугин В.В., Сенюев И.В., Ртищева А.С., Штапов В.В. Методика исследования каталитической активности образцов поликристаллических и кристаллических материалов // *Материалы XXXIII научно-технической конференции по аэродинамике. Пос. Володарского МО, 15-16 декабря 2022.* – Жуковский: ЦАГИ, 2022. – С. 59.

РАЗРАБОТКА УККМ С КОМБИНИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТОЙКОСТИ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ И АБЛЯЦИИ

И.В. Сукманов¹, А.Н. Астапов¹, В.А. Погодин¹, А.С. Ртищева^{2,1}

¹ МАИ, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

² ФАУ «ЦАГИ», 140180, Московская обл., г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1

E-mail: igor8385@yandex.ru

Обеспечение тепловых режимов неохлаждаемых элементов конструкций скоростных летательных аппаратов и их двигательных установок связано с разработкой и внедрением новых жаропрочных композиционных материалов и жаростойких защитных покрытий.

Ранее нами была предложена и апробирована технология получения опытных образцов углерод-керамического композиционного материала (УККМ) с комбинированной матрицей [1, 2]. Основные ее этапы включали:

- подготовка препрега, состоящего из 10-12 слоев углеродной ткани, пропитанной связующим, содержащим суспендированный полидисперсный порошковый наполнитель;
- формование заготовок и отверждение смолы при температуре 220-230°C, удельном давлении и времени прессования 60 МПа и 45 мин соответственно;
- карбонизация в среде инертного газа при атмосферном давлении и температуре 850-900°C;
- высокотемпературная термическая обработка заготовок при $1755 \pm 5^\circ\text{C}$ и давлении разрежения аргона 10 Па для реакционного синтеза и формирования керамической составляющей матрицы. Продолжительность изотермы – 30 мин;
- пироуплотнение заготовок в среде метана при температуре 900-1000°C и давлении 4-5 кПа.

Армирующей составляющей выступала углеродная ткань на основе гидратцеллюлозы (вискозы). В качестве связующего применяли разработанный кремнийорганический полимер на основе полиорганосилазановой смолы 143-115 (раствор полидиметилфенилсилазана в толуоле). В качестве наполнителя использовали порошковую композицию в системе Hf-Nb-TiC-TiB₂-B₄C. Нанесение связующего с суспендированным наполнителем на ткань осуществляли напылением из краскораспылителя (диаметр сопла 2 мм) с последующей обработкой шпателем. При высокотемпературной термической обработке происходит *in situ* синтез боридов HfB₂, NbB₂ и карбидов HfC, NbC в результате реакционного взаимодействия в системе Hf-Nb-B₄C. Полученная матрица УККМ была представлена частично спеченной керамикой в системе HfB₂-NbB₂-TiB₂-HfC-NbC-TiC-B₄C, пиролизическим углеродом, пиролизным остатком связующего – SiC (~ 8,5-9 мас. %) и аморфизированным углеродом. Образование газообразных продуктов (N₂ и CO) при высокотемпературной термической обработке по причине взаимодействия в системах Si₃N₄-C и SiO₂-C приводило к потере массы заготовок до 25-30 мас. % и к увеличению открытой пористости до 40-45 %. Это являлось причиной низких механических характеристик УККМ (предел прочности и модуль упругости при поперечном изгибе 27,5 МПа и 8,5 ГПа соответственно, предельные деформации – 0,6 %) и низкого коэффициента теплопроводности (0,28-0,30 Вт/(м·К)).

Огневые испытания образцов проводили на аэродинамическом стенде, оснащенный плазмотроном. Моделировали процессы термохимического взаимодействия образцов со скоростным потоком воздушной плазмы для условий полета перспективных возвращаемых летательных аппаратов в атмосфере Земли на высоте 80-100 км. Образцы испытывали в условиях ступенчатого нагрева. Выдержка на каждой ступени составляла 60 с кроме последней, на которой она была ограничена до 25 с. При этом температура на лицевой

поверхности образцов ступенчато изменялась в диапазоне от $T_w = 1400$ до 2700 °С, а давление потока перед образцами – от 0,5 до 2 кПа. Вместе с тем тыльная поверхность образцов не нагревалась выше $T_w = 1750-1800$ °С, что свидетельствует о высоких теплоизоляционных свойствах УККМ. Общее время каждого огневого эксперимента составило 300 с. Средняя скорость линейного уноса и средняя скорость потери массы образцами за все время каждого испытания составили 0,0063 мм/с и 0,00622 г/с соответственно.

По данным структурных исследований установлено, что на поверхности образцов формируется плотная оксидная пленка, состоящая из твердых растворов вида $Hf_{1-x}Ti_xO_2$, $TiNbO_4$ и $(Ti_{1-x}Hf_x)NbO_4$, обволакивающих первичные карбиды и бориды. Толщина окисленного слоя варьируется от ~ 1,5 мм (в окрестности критической точки) до ~ 250 мкм (вдали от эпицентра воздействия потока). Ниже располагаются неокисленные компоненты матрицы и армирующие волокна. Газоплотность оксидной пленки, обусловленная переходом отмеченных растворов в вязко-текучее состояние, определяет преимущественно диффузионный режим окисления УККМ. Обсуждаются механизмы окисления и формирования гетерофазной оксидной пленки.

С целью снижения пористости, увеличения сплошности структуры и, как следствие, уменьшения газопроницаемости УККМ (особенно для эксплуатации в условиях повышенного давления окислительной среды) и повышения механических характеристик проведено исследование по замене кремнийорганического связующего на фенолформальдегидную смолу марки СФ-010. Выполнена интеграция технологического процесса изготовления УККМ в промышленный производственный процесс получения изделий из углерод-углеродного композиционного материала. Изготовлены опытные образцы УККМ, характеризующиеся значениями открытой пористости 3-5 %, пределом прочности и модулем упругости при поперечном изгибе 84,8 МПа и 23,4 ГПа соответственно, предельными деформациями – 1,36 %. Проведены огневые газодинамические испытания образцов в условиях взаимодействия со скоростным потоком воздуха (300 м/с) при давлении 101,325 кПа. Обсуждаются особенности морфологии структуры полученного УККМ, его окислительная и абляционная стойкость при реализации температуры на поверхности в интервале 2000-2400°С.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10258-П, <https://rscf.ru/project/22-79-41035/>.

Литература

1. Горохов А.С., Диденко А.А., Сукманов И.В., Астапов А.Н. Технологические аспекты получения УККМ // Сборник трудов XIV Всероссийской научно-технической студенческой школы-семинара «Аэрокосмическая декада». Алушта, Республика Крым, Россия, 26 сентября – 02 октября 2021 г. – Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2021. – С. 33–36.
2. Сукманов И.В., Астапов А.Н., Погодин В.А., Ртищева А.С. Исследование окислительной стойкости УККМ в высокоскоростном потоке воздушной плазмы // Тезисы докладов 21 Международной конференции «Авиация и космонавтика». Москва, 21 – 25 ноября 2022 г. – М.: Изд-во «Перо», 2022. – 8,06 Мб. [Электронный ресурс]. – С. 476–478.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА УККМ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА IN SITU ИЗ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Mo-Si-HfB₂ И Mo-HfSi₂-SiB₄

А.И. Матуляк, А.Н. Астапов, М.В. Прокофьев, В.С. Терентьева

МАИ, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

E-mail: alisa.manannikova98@gmail.com

Данная работа является продолжением исследований в области реакционного взаимодействия в порошковых композициях систем Mo-Si-HfB₂ и Mo-HfSi₂-SiB₄ с целью получения защитных покрытий на основе MoSi₂ на углерод-керамических композиционных материалах (УККМ). На данный момент проведен реакционный синтез in situ в порошковых композициях в системе Mo-Si-HfB₂ при температуре 1500 °С и давлении разрежения 8-9 мПа

[1] и в системе Mo-HfSi₂-SiB₄ при 1620 °С и остаточном давлении аргона ~ 1 Па [2].

Фазовый состав сформированных слоев, полученный с помощью метода рентгеновского фазового анализа, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав слоев, полученных на УККМ реакционным синтезом композиций в системах Mo-Si-HfB₂ и Mo-HfSi₂-SiB₄

Фаза	Пространственная группа	Покрытие в системе Mo-Si-HfB ₂		Покрытие в системе Mo-HfSi ₂ -SiB ₄	
		% (мас.)	параметры решетки, нм	% (мас.)	параметры решетки, нм
MoSi ₂	<i>I4/mmm</i>	34	$a = 0,32046$ $c = 0,78476$	15,4	$a = 0,32062$ $c = 0,78505$
HfB ₂	<i>P6/mmm</i>	50	$a = 0,31425$ $c = 0,34760$	32,3	$a = 0,31349$ $c = 0,34671$
MoB	<i>Cmcm</i>	5	$a = 0,3170$ $b = 0,8470$ $c = 0,3087$	-	-
MoB	<i>I41/amd</i>	4	$a = 0,3131$ $c = 1,680$	50,6	$a = 0,31183$ $c = 1,69579$
HfC	<i>Fm-3m</i>	7	$a = 0,4628$	1,6	$a = 0,46319$

Микроструктура сформированных слоев изучена с привлечением методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Обнаружено, что синтезированный слой из порошковой композиции в системе Mo-Si-HfB₂ имеет высокопористую каркасную структуру (рис. 1 а, б). Она представлена в основном частично спеченными зёрнами MoSi₂ с равномерно распределенными частицами HfB₂. Фазы HfC и MoB обнаружены в небольшом количестве. Сформированный слой в системе Mo-HfSi₂-SiB₄ имеет подобную каркасную структуру (рис. 1 в, г). Преобладающей фазой является MoB, значительная часть которой находится в верхней части полученного слоя. Фаза MoSi₂ преимущественно располагается в нижней части слоя, в некоторых областях заметно ее обволакивание MoB. Частицы HfB₂ относительно равномерно распределены по всей толщине слоя.

Предложен механизм реакционного взаимодействия в системе Mo-Si-HfB₂. Фаза MoSi₂ образуется за счет диффузионного насыщения молибдена кремнием через промежуточные фазы Mo₃Si и Mo₅Si₃. Показано, что синтез фаз MoB и HfC возможен в условиях одновременного испарения кремния и науглероживания реакционной массы. При этом состав продуктов синтеза обусловлен реализацией наибольшей разницы в электроотрицательности между гафнием и углеродом – с одной стороны, молибденом и бором – с другой, что определяет максимальное снижение внутренней энергии системы. Выводы подтверждены термодинамическими расчетами.

Реакционное взаимодействие в системе Mo-HfSi₂-SiB₄ включает перитектоидное разложение SiB₄ на SiB₆ и Si, диффузионное насыщение молибдена кремнием в условиях частичного испарения Si, образование расплава L₁ в системе Si-B, диффузионное насыщение молибдена кремнием и бором из расплава L₁, инконгруэнтное плавление HfSi₂ с образованием расплава L₂ и фазы HfSi, смешение расплавов L₁ и L₂, конгруэнтное растворение SiB₆ и HfSi в расплаве с одновременным химическим взаимодействием между Hf и B, с одной стороны, и Mo и B – с другой.

Выявлены и проанализированы основные причины высокой пористости сформированных слоев. Обсуждаются пути дальнейших исследований, направленные на увеличение сплошности структуры синтезируемых покрытий.

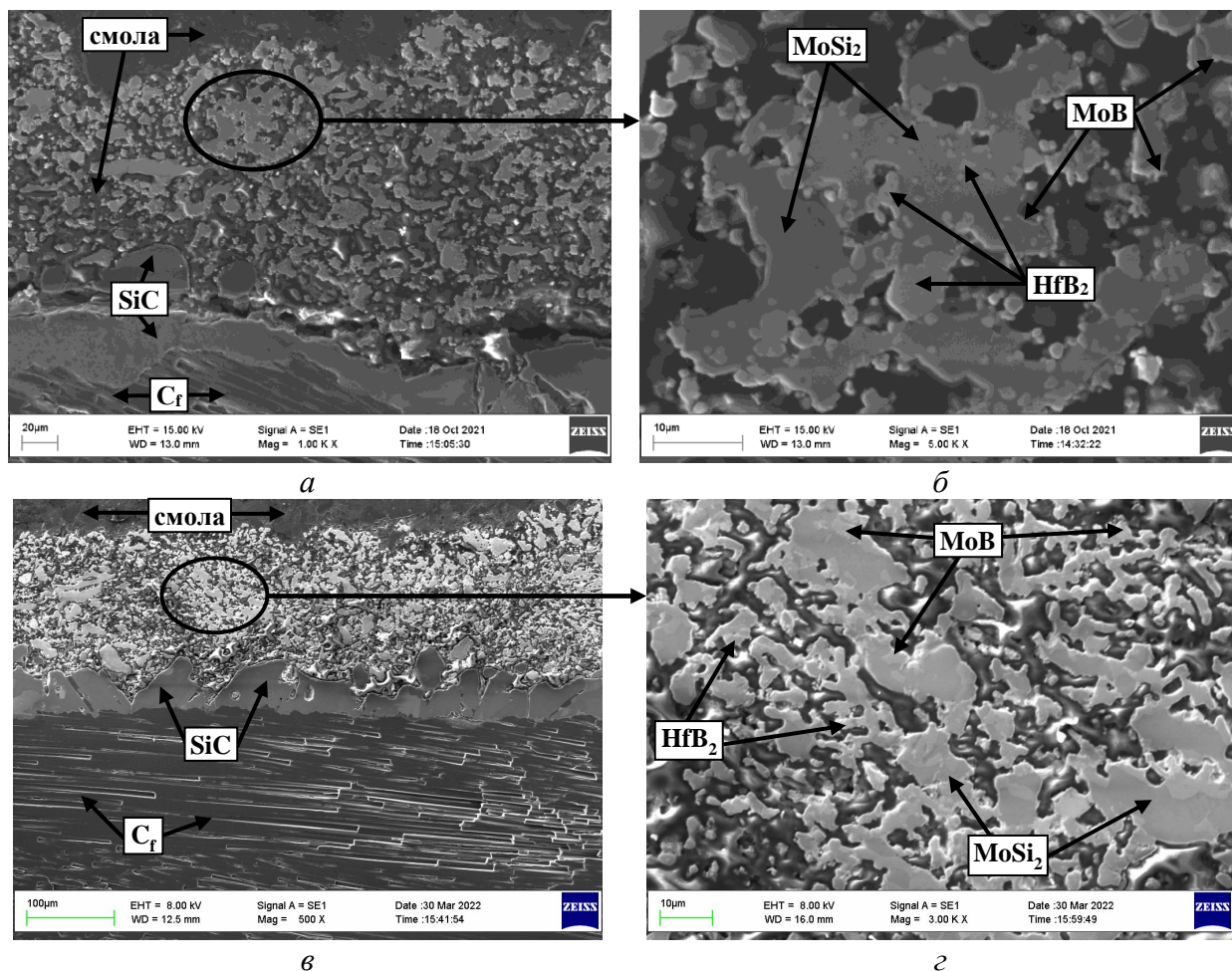


Рис. 1. Микроструктура покрытий, полученных на УККМ реакционным синтезом композиций в системах Mo-Si-HfB₂ (а, б) и Mo-HfSi₂-SiB₄ (в, г).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01476, <https://rscf.ru/project/22-29-01476/>.

Литература

1. Астапов А.Н., Матуляк А.И. Получение покрытий на основе MoSi₂ методом реакционного синтеза // *Электротехнология* – 2022. – №. 8. – С. 20–32. DOI: 10.31044/1684-5781-2022-0-8-20-32.
2. Матуляк А.И., Астапов А.Н., Прокофьев М.В., Терентьева В.С. Получение покрытий на УККМ из порошковой композиции Mo-HfSi₂-SiB₄ методом реакционного синтеза in situ // *Тезисы докладов 21 Международной конференции «Авиация и космонавтика». Москва, 21-25 ноября 2022 г.* – М.: Издательство «Перо», 2022 – 8,06 Мб [Электронный ресурс]. – С. 458–460.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА

М.А. Окунев, А.Р. Дубровский, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
«ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, Апатиты,
Академгородок 26а

E-mail: m.okunev@ksc.ru

В последние десятилетия ниобий нашел широкое применение в высокотехнологичных устройствах, таких как ядерные реакторы, аэрокосмические материалы и криогенные устройства. Он обладает многими уникальными свойствами, включая сверхпроводимость,

коррозионную стойкость, высокую температуру плавления. Одно из этих свойств – сверхпроводимость, используется при создании ротора криогироскопа. Для создания ротора криогироскопа необходимо нанести на него сверхпроводящее покрытие ниобия.

Существующие технологии нанесения покрытий (магнетронное напыление [1], PVD [2]) дороги и не позволяют покрывать изделия значительных размеров и получать равномерные покрытия на изделиях сложной формы. Рабочая температура CVD метода свыше 1000 °С [3], в результате чего происходит активное взаимодействие с подложкой.

Необходима разработка технологии, позволяющей получать сплошные сверхпроводящие покрытия ниобия на изделиях сложной формы (сфера); производить электрохимическое полирование покрытий с целью улучшения их качества; минимизировать негативное воздействие окружающей среды на покрытие путем создания защитного покрытия – оксидной пленки.

Предлагаемая технология включает в себя три главные технологические операции:

Электроосаждение

В качестве подложки использовали образцы сферической формы диаметром 10 мм, изготовленные из углесталла [4]. Электрохимическое осаждение сверхпроводящего покрытия проводили из расплавленной смеси галогенидов щелочных металлов состава NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) - K₂NbF₇(8 мас.%) в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 15 мА·см⁻² и температуре 750 °С в течение 8 часов. Для получения сплошных и гладких покрытий на сферических образцах, была разработана уникальная конструкция катода, включающая в себя прижимной элемент со сквозной внутренней проточкой, в которой размещен молибденовый токоподвод, на конце которого жестко закреплен дисковый электрод с кольцевой сегментной выемкой. Подложка размещалась между прижимным элементом и дисковым электродом. Для предотвращения ухода образца использовался кольцевой ограничитель из ниобия. Вращение катода обеспечивалось верхнеприводной мешалкой. Скорость вращения катода – 35 об·мин⁻¹. В качестве анода использовался металлический ниобий. Толщина полученного покрытия при таких условиях составляла 50 мкм [5].

Электрополирование

Электрополирование покрытий выполняли в электролите состава H₂SO₄-HF(9:1) в потенциостатическом режиме при напряжении 6 В и температуре 25 °С в течение 10 минут, поэтапно, чтобы контролировать съём материала и проводить оценку шероховатости покрытия. Длительность каждого этапа составляла 2 минуты и выбиралась, исходя из скорости травления покрытия, для этих условий она составляла 3,5 мкм·мин⁻¹. Для полирования образцов использовали электрод той же конструкции, что и для электроосаждения. Катодом служил стеклоуглеродный тигель, а анодом – ротор из углесталла. Скорость вращения анода – 100 об·мин⁻¹.

Оксидирование

Методом анодного оксидирования на полученной полированной поверхности покрытий формовали наноразмерную оксидную пленку в водном растворе H₃PO₄(1%) в потенциостатическом режиме при напряжении 90 В и температуре 25 °С в течение 20 минут. Использовалась та же установка, что и для электрополирования. Анодом служил ротор с покрытием, а в качестве катода использовали молибденовую пластину. Скорость вращения анода составляла 100 об·мин⁻¹.

Технологическая схема создания сверхпроводящего покрытия на роторе криогироскопа представлена на рис. 1.

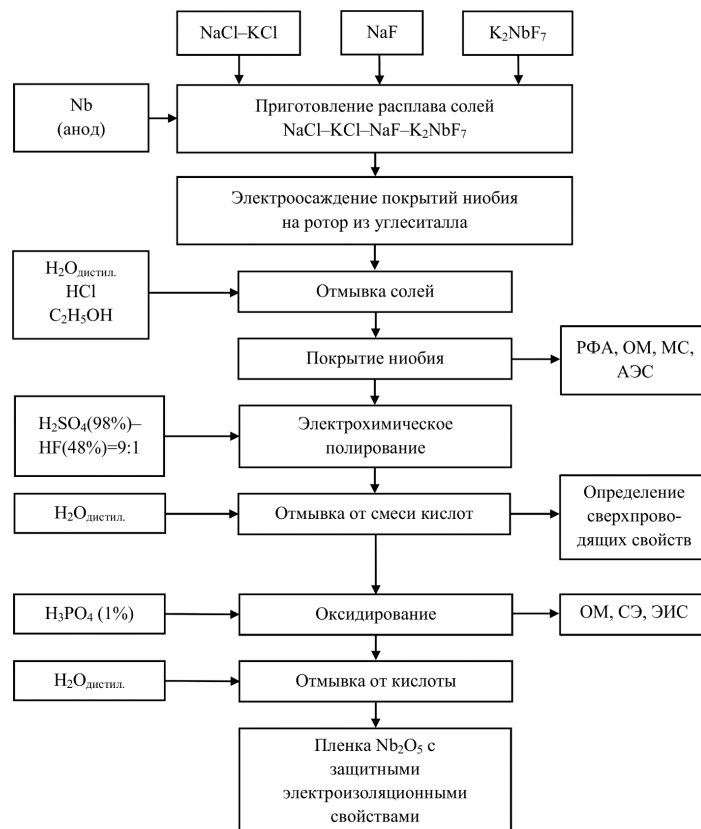


Рис. 1. Технологическая схема создания сверхпроводящего покрытия на роторе криогироскопа. РФА – рентгенофазовый анализ, ОМ – оптическая микроскопия, МС – масс-спектрометрия, АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия, СЭ – спектроскопическая эллипсометрия, ЭИС – электрохимическая импеданс-спектроскопия.

Литература

1. Zhang X., Niu S., Deng Z., Liu M., Li H., Deng C-m., Deng C-g., Zhou K. Preparation of Al_2O_3 nanowires on 7YSZ thermal barrier coatings against CMAS corrosion // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. V. 29. Iss. 11. P. 2362.
2. Barzilai S., Frage N., Raveh A. Niobium layers on graphite: Growth parameters and thermal annealing effects // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. Iss. 14-15. P. 4646.
3. Bleau J.E., Carmalt C.J., O'Neill S.A., Parkin I.P., White A.J.P., Williams D.J. Molecular precursors for the CVD of niobium and tantalum nitride // *Polyhedron*. 2005. V. 24. No. 3. P. 463.
4. Дубровский А.Р., Окунев М.А., Макарова О.В., Махаев Е.А., Кузнецов С.А. Выбор материала подложки для нанесения сверхпроводящего покрытия // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 5. С. 612-618.
5. Dubrovskiy A., Okunev M., Makarova O., Kuznetsov S. Superconducting niobium coatings deposited on spherical substrates in molten salts // *Coatings*. 2018. V. 8. 213.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ В СИСТЕМАХ БОРИД ЦИРКОНИЯ – ТУГОПЛАВКИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

E-mail: inbankov@gmail.com

Жаростойкие материалы на основе диборида циркония с добавками кремния, диоксида кремния, карбида кремния и нитрида кремния. Особое место среди керамических материалов занимают бор- и кремнийсодержащие соединения, которые имеют высокую температуру плавления, значительную твердость и обладают высокой химической стойкостью. Изучение

закономерностей их окисления представляет научный и практический интерес в связи с использованием этих соединений для получения жаростойких материалов и покрытий, эксплуатирующихся в таких областях, как энергетика, металлургия, космонавтика.

Для разработки технологии новых материалов этого типа и изучения их термической стабильности, прогнозирования коррозионной устойчивости весьма актуально проведение кинетических исследований. Проблема создания и внедрения в практику высокотемпературных композитов и покрытий для защиты углеродных материалов остаётся актуальной в связи с потребностью ряда отраслей промышленности в материалах, способных работать в экстремальных условиях - при высоких температурах в агрессивных средах. Как правило, защитные покрытия на графит формируются в инертной среде. Нами проводятся систематические исследования возможности получения композитов и покрытий в воздушной атмосфере путём реакционного образования стеклообразующего расплава при окисления исходных бескислородных тугоплавких соединений. Реакционное образование стеклообразующего расплава исключает предварительную варку стекла. Кроме того, термообработка в воздушной среде не требует дорогостоящего оборудования, необходимого в случае использования инертной среды. Стеклообразующий расплав появляется в процессе термообработки за счёт окисления исходных компонентов и последующего взаимодействия продуктов окисления. Исходными компонентами могут быть кремний- и борсодержащие соединения, при окислении которых образуются оксиды, являющиеся прекурсорами стеклообразующего расплава.

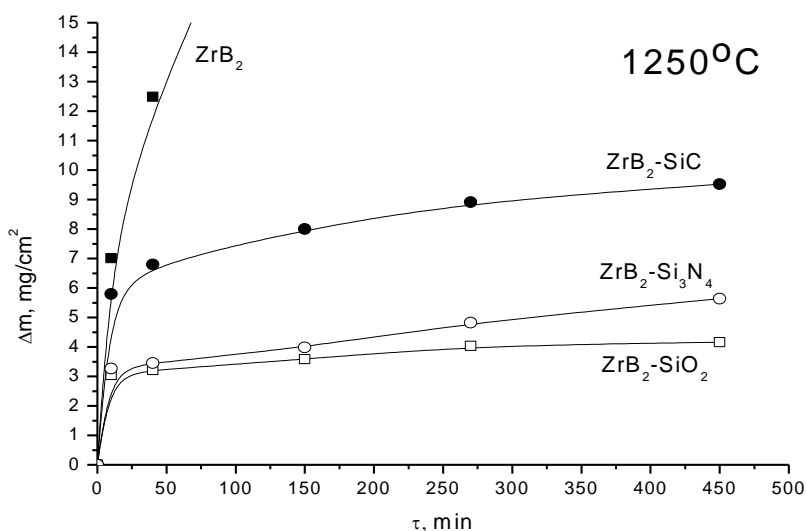


Рис. 1. Кривые окисления компактных образцов при 1250°C в течение 7.5 часов.

Окисление компактных образцов при 1250°C в течение 7,5 часов показало, что в случае введения кремнийсодержащих соединений наблюдается существенное снижение скорости окисления композитов по сравнению с ZrB₂. Для снижения энергетических затрат целесообразно использовать частицы с повышенной удельной поверхностью с целью понижения температуры формирования стеклообразующего расплава.

Рассмотрена возможность получения стеклокерамических композитов и покрытий на основе систем диборид циркония - кремнийсодержащее соединение (кремний, диоксид кремния, карбид кремния, нитрид кремния), обладающих набором заданных физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик [1, 2]. Полученные композиты и покрытия перспективны для практического применения в ряде областей техники и материаловедения.



Рис. 2. Поперечный срез образца графита с покрытием после термообработки при 1300°C в течение 3 часов ZrB_2-SiC .

На рис. 2 показан поперечный срез алмазным диском образца графита с покрытием. Видно, что покрытие имеет надежное сцепление с графитом и благодаря образовавшемуся защитному слою (окалины) эффективно защищает подложку от выгорания.

Литература

1. Баньковская И.Б., Сёмов М.П., Лапишин А.Е., Костырева Т.Г. Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 581–588.

2. Frederic Montewerde, Luigi Scatteia. Resistance to Thermal Shock and to Oxidation of Metal Diborides–SiC Ceramics for Aerospace Application. // J. Am. Ceram. Soc., 2007. V. 90. N. 4. P. 1130-1138.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

Т.М. Ульянова¹, П.А. Витязь², Л.В. Овсеенко¹, Н.П. Крутько¹, Л.В. Кульбицкая¹

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Беларусь

²Президиум НАН Беларуси, проспект Независимости, 66, 220072, Минск, Беларусь
E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия, применяется для нанесения термобарьерных или антикоррозионных покрытий на керамические, углеродные материалы, а также для изготовления стоматологических имплантатов. Нанесенные плазменным или другим методом покрытия отличаются высокой твердостью, коррозионной стойкостью, высокой трещиностойкостью, низкой теплопроводностью. Коэффициент теплового расширения ZrO_2 близок к сталям, что позволяет сохранять прочность в широком диапазоне температур. Для стабилизации диоксида циркония в его кристаллическую решетку вводят легирующий оксид, который должен не только иметь соответствующий размер иона металла, но и образовывать твердый раствор с диоксидом циркония. Как правило, это оксиды щелочноземельных и редкоземельных металлов. При нагревании и охлаждении диоксида циркония в области температур 1100–1150 °С происходит трансформационный фазовый переход ZrO_2 Т→М с изменением объема его кристаллической решетки на 4-5%, приводящего к падению механической прочности. Для предотвращения этого отрицательного явления к порошку диоксида циркония добавляют вторую фазу – оксид алюминия, частицы которого оказывают внешнюю сжимающую нагрузку на кристаллиты ZrO_2 [1].

В настоящей работе изложены результаты исследования процесса синтеза вискерсов (иглообразных порошков), состоящих из равномерно распределенных нанозерен частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) и оксида алюминия, и установления зависимости:

состав – структура – свойства с целью оптимизации состава для получения упрочнен-ных термостойких покрытий.

Синтез трехкомпонентных вискерсов осуществлялся по методу, описанному в [2] с использованием целлюлозных нитей в качестве прекурсора, и водных растворов хлористых солей циркония, иттрия, алюминия в соотношениях ($M_{x}O_{y},\%$): ЧСЦ : Al_2O_3 от 80 : 20 до 20: 80. Синтезированные вискерсы термообработывали на воздухе в диапазоне от 600 до 1600°C, изучали их структуру с помощью рентгеновских методов, электронной микроскопии и ИК спектроскопии. Размер кристаллитов оценивали методом ОКР, содержание фаз оксидов определяли количественным рентгенофазовым анализом. Свойства порошков определяли стандартными методами, удельную поверхность - по методу БЭТ.

Установлено, что формирование наноструктурных вискерсов системы $ZrO_2(Y_2O_3)- Al_2O_3$ происходит при термообработке соледержащего целлюлозного полимера до 550-600°C. При этом, размер кристаллитов тетрагональной фазы ZrO_2 составлял 7-10 нм, у моноклинной – 17-20 нм. Фаза Al_2O_3 находилась в рентгеноаморфном состоянии до температуры кристаллизации α -корунда (1100°C). После выделения индивидуальной фазы α - Al_2O_3 происходил рост кристаллитов ZrO_2 до 50-60 нм при 1300°C и до 140-150 нм при 1600°C. У всех составов наноразмерные зерна Al_2O_3 тормозили рост кристаллитов диоксида циркония, а у эвтектического состава индивидуальная фаза α - Al_2O_3 выкристаллизовывалась только после нагревания при 1300°C. Вероятно, высокодисперсные оксиды образовывали промежуточные метастабильные твердые растворы. У составов $ZrO_2(Y_2O_3) : Al_2O_3$, равных: 80:20; 45:55; 20: 80 мас. % содержание тетрагональной фазы диоксида циркония сохранялось высоким при термообработке до 1580-1600°C, что позволяет их рекомендовать для термоустойчивых покрытий.

Литература

1. Эванс А. Г., Лэнгдон Т. Г. Конструкционная керамика. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
2. Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А. Синтез и исследование керамических материалов на основе тугоплавких оксидных волокон // Наука – производству. 2007, № 2, с. 53-57.

ТЕРМОБАРЬЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.В. Гречишников¹, Е.Е. Никишина^{1,2}, Л.И. Подзорова¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН

²РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

E-mail: nklgrchshnkiv@yandex.ru

Современные силовые установки, такие как газотурбинные двигатели, имеют ряд деталей, требующих изоляции от воздействия агрессивных сред: высоких температур, продуктов горения топлива и другие. Для решения этой задачи разработаны специальные защитные покрытия. Требования к современным покрытиям, следующие: высокая температура плавления, фазовая стабильность, химическая инертность [1]. Наиболее перспективным и активно исследуемым направлением считается разработка покрытий на основе оксидных фаз циркония с редкоземельными элементами с общей формулой $Ln_2Zr_2O_7$, где Ln –от La до Gd. Установлено, что в этом ряду температура плавления увеличивается от ~2000°C для $La_2Zr_2O_7$ до 2400°C для $Gd_2Zr_2O_7$ [2].

Помимо температуры плавления меняются и механические свойства, которые могут влиять на конечные свойства готовых термобарьерных покрытий [3]. Путем замещения части катионов одного редкоземельного элемента другим достигается возможность контроля конечных параметров покрытий. Поскольку катионные радиусы европия и гадолиния достаточно близки (0,95 и 0,94 Å, соответственно) [3], представляется возможным получить материал с упорядоченной структурой и высокими эксплуатационными характеристиками.

Целью работы является получение материала – основы для получения термобарьерных

покрытий с упорядоченной структурой пирохлора.

В данной работе изучены составы с общей формулой $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, где $x = (0;1;2)$, полученные методом гетерофазного синтеза и представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и дифрактометрии.

Процесс термического поведения образцов $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, где $x = (0;1;2)$ исследовался методом ДСК с интервалом температур от комнатной до 1200°C в атмосфере воздуха, который показал присутствие экзотермических эффектов при температурах $\sim 350\text{--}400^\circ\text{C}$, связанных с разложением ацетатных групп. Экзотермические эффекты при температурах $450\text{--}500^\circ\text{C}$ с переходом диоксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое. На кривых, относящихся к европий-содержащим образцам (рис. 1, кривые 1 и 2), в температурном диапазоне от $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ наблюдается слабовыраженный экзотермический эффект, относящийся к образованию упорядоченной структуры. При этом на кривой 2 этот эффект более пологий. На кривой образца $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (кривая 3) экзотермический эффект отсутствует, что может быть связано с образованием упорядоченной структуры при температуре свыше 1200°C .

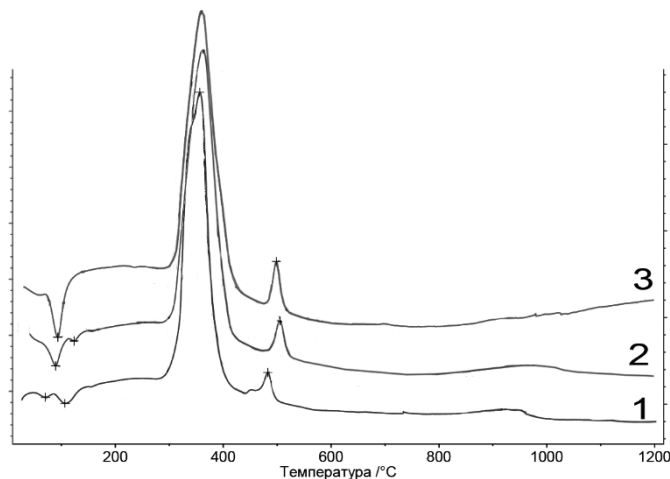


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1); $\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$ (2); $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (3).

Результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, где $x = (0;1;2)$, термообработанных при температуре, 1200°C , представлены на рисунке 2.

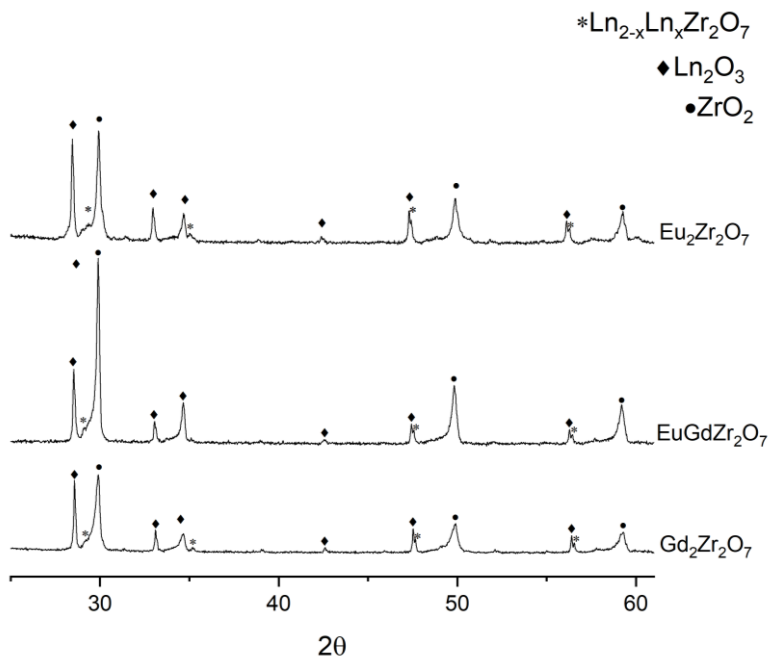


Рис. 2. Дифрактограммы для образцов $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; $\text{EuGdZr}_2\text{O}_7$; $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Рис. 2 демонстрирует присутствие рефлексов, характерных для простых оксидов РЭ и диоксида циркония, а также рефлекс целевой фазы, которые перекрываются рефлексами исходных реагентов. При этом относительная интенсивность рефлексов целевой фазы уменьшается по мере замещения катионов европия на гадолиний, что согласуется с результатами ДСК: увеличение степени замещения европия гадолинием приводит к смещению начала образования целевой фазы в область более высоких температур. Однако используемый метод не позволяет получать однофазные образцы, и требуются дальнейшие исследования.

На основании данных, полученных РФА и ДСК, можно сделать вывод о существовании упорядоченной структуры состава $\text{Eu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ при $x=0-1$.

Литература

1. Multicomponent rare-earth cerate and zirconocerate ceramics for thermal barrier coating materials / K. Ren, Q. Wang, Y. Cao [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41. – № 2. – P. 1720-1725.

2. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability / A.F. Fuentes, S.M. Montemayor, M. Maczka [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – № 19. – P. 12093-12105.

3. Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) / V.V. Popov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 689. – P. 669-679.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХИТОЗАН-ГИДРОКСИАПАТИТ В ДЕНТАЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ

М.А. Назин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: maksim1997naz@gmail.com

Человеческий организм является сложной и динамичной системой, и интеграция в него чужеродных объектов часто бывает затруднена. Одним из примеров этого является использование зубных имплантатов. Эти устройства предназначены для замены отсутствующих зубов, и они должны выдерживать суровые условия ротовой полости. Для того чтобы эти устройства были совместимы с организмом и не отторгались, были изучены различные материалы и покрытия. Одним из перспективных материалов является комбинация хитозана и гидроксиапатита. В работе показано, что эта комбинация повышает биосовместимость зубных имплантатов, будут рассмотрены текущие исследования и перспективы использования хитозан-гидроксиапатитовых покрытий в зубных имплантатах для улучшения биосовместимости.

Зубные имплантаты – это устройства, используемые для замены отсутствующих зубов. Они обычно изготавливаются из титана, биосовместимого металла, и могут быть хирургически имплантированы в челюстную кость. Затем титановый имплантат покрывается керамическим покрытием, например, гидроксиапатитом, для дальнейшего повышения его биосовместимости. Однако эти керамические покрытия могут не выдержать суровой среды ротовой полости и могут быть подвержены коррозии и разрушению. Это может привести к снижению биосовместимости и повышению риска отторжения.

Чтобы решить эту проблему, предлагается изучить возможность использования хитозан-гидроксиапатитовых покрытий на зубных имплантатах. Хитозан – это биосовместимый и биоразлагаемый полимер, получаемый из панцирей ракообразных. В сочетании с гидроксиапатитом он образует прочное, долговечное и биосовместимое покрытие, устойчивое к суровой среде полости рта.

В работе исследуется влияние хитозан-гидроксиапатитовых покрытий на биосовместимость титановых зубных имплантатов. Исследование показало, что хитозан-

гидроксиапатитовое покрытие повышает биосовместимость имплантата, что приводит к улучшению остеоинтеграции и уменьшению воспаления и повреждения тканей. Хитозан-гидроксиапатитовое покрытие уменьшает коррозию титанового имплантата, что приводит к повышению долговечности и биосовместимости [1,2].

В заключение следует отметить, что текущее исследование показывает, что хитозангидроксиапатитовое покрытие может быть перспективным вариантом для улучшения биосовместимости зубных имплантатов. Было показано, что сочетание хитозана и гидроксиапатита повышает биосовместимость титановых имплантатов, уменьшает коррозию и улучшает остеоинтеграцию. Для оценки долгосрочной безопасности и эффективности этих покрытий необходимы дальнейшие исследования, однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что они могут быть перспективным вариантом для улучшения биосовместимости зубных имплантатов.

В ходе выполнения работы проведен анализ возможных видов покрытий, дана оценка их положительных и отрицательных качеств, а также был выбран наиболее подходящий подход по созданию покрытий с улучшенными свойствами.

Литература

1. Nguyen, D.T., et al. (2010). Improvement of Adhesive Performance of Titanium Implants by a Sol-Gel Process for Hydroxyapatite/Chitosan Coating. *Dental Materials*, 26(8): 819-825.
2. Zhang, Q., et al. (2013). Effect of the Sol-Gel Method on the Spontaneous Surface Modification of Titanium by Hydroxyapatite and Chitosan. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24(6): 1683-1689.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ In_2O_3 , SnO_2 , ZnO ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

С.А. Кузнецова, О.С. Халипова

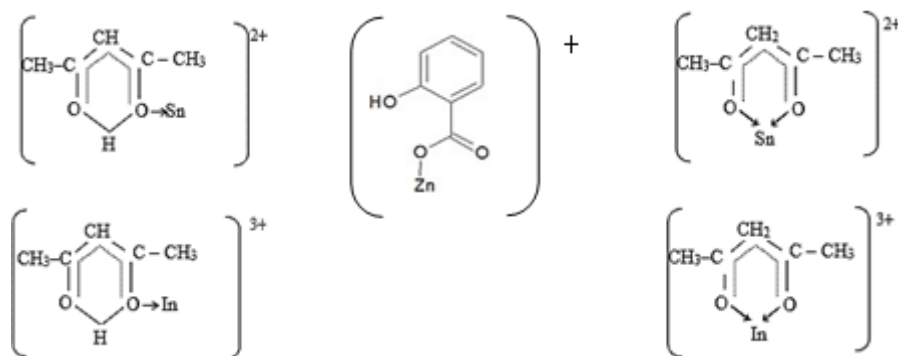
*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск,
проспект Ленина, 36*

E-mail: onm@mail.tsu.ru

Несмотря на многочисленные исследования в области создания различных тонкопленочных материалов на основе прозрачных проводящих оксидов, в том числе In_2O_3 , SnO_2 и ZnO , актуальными остаются вопросы, связанные с их получением на гибких прозрачных подложках при низких температурах [1, 2]. Формирование оксидов большинства металлов из растворов их гидролизующих соединений при температурах до 300°C чаще всего вызывает затруднений, чего нельзя сказать о возможности сформировать в вышеуказанных температурных условиях структуру с высокой степенью кристалличности, низкой дефектностью, характеризующейся низким удельным сопротивлением [3]. Для разработки новых подходов получения кристаллических оксидов требуется понимание химических и физико-химических основ их формирования. Работа посвящена сравнительному анализу физико-химических и химических процессов получения In_2O_3 , SnO_2 и ZnO из пленкообразующих растворов (ПОР) на основе солей: салицилата цинка, нитрата салицилата цинка, хлорида ацетилацетоната олова (II) и хлорида ацетилацетоната индия (III) с целью возможности применения последних для получения оксидных пленок при низких температурах. Известно, что эти соли в спиртовых растворах проявляют пленкообразующую способность к твердотельным подложкам, таким как стекло, кремний, поликор. Полученные методом распыления ПОР на твердотельные подложки, при температуре не ниже 500°C , пленки In_2O_3 , SnO_2 и ZnO являются прозрачными в видимой области спектра и характеризуются поверхностным сопротивлением от 10^3 до 10^9 Ом.

В данной работе проведен термический с масс-спектрометрией, ПМР, ИК и рентгенофазовый (РФА) анализы этанольных ПОР и высушенных при 60°C этанольных ПОР на основе салицилата цинка, нитрата салицилата цинка, хлорида ацетилацетоната индия (III) и

хлорида ацетилацетоната олова (II). Синхронный термический анализ высушенных ПОР проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter, сопряженном с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aëolos (Netzsch-Gerätebau GmbH). Образцы нагревали на воздухе в интервале температур от 25 до 1000°C при скорости нагрева 10°/мин. Фазовый состав конечных продуктов разложения определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 в CuK α -излучении в диапазоне 2 Θ от 10 до 80 Θ с шагом сканирования 0,02 и скоростью записи 2 град/мин. Полученные дифрактограммы интерпретировали с использованием базы данных JCPDS-ICDD. ИК спектры снимали против воздуха на спектрофотометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Спектры ПМР для ПОР и этанольных растворов органических лигандов снимали на стационарном спектрометре «ТЕСЛА–BS»–497 с рабочей частотой 100 МГц. Установлено, что в соответствующих этанольных ПОР присутствуют комплексные ионы:



После высушивания ПОР при 60°C в составе ксерогелей присутствуют комплексные соединения: $[ZnSal]NO_3 \cdot 3H_2O$, $ZnSal_2 \cdot 2H_2O$, $[Sn(II)(acac)]Cl_2 \cdot nH_2O$ и $[In(III)(acac)]Cl_3 \cdot nH_2O$. С помощью аппроксимационных методов были сделаны расчеты энергий активаций всех этапов термической деструкции ксерогелей. Результаты, представленные в таблице 1, а также масс-спектры продуктов, находящихся в газовой фазе, указывают, на то, что химическое разложение салицилатных комплексов начинается выше 220°C, а нитратная группа в составе комплекса смещает температурный интервал химической деструкции соединения не менее чем на 50°C.

Таблица 1. Результаты расчетов кинетических параметров E_a (энергия ионизации) и n (порядок реакции) по двум аппроксимационным методам

$ZnSal_2 \cdot 2H_2O$					$[ZnSal]NO_3 \cdot 3H_2O$				
Температурный интервал, °C	Метод Ерофеева-Колмогорова		Метод Мецгера-Горовица		Температурный интервал, °C	Метод Ерофеева-Колмогорова		Метод Мецгера-Горовица	
		E_a , кДж	n	E_a , кДж		n	E_a , кДж	n	E_a , кДж
65–147		36	>2	41	40–215	1	28	2	32
219–288		148	1,5	173	250–350		54	1	46
387–486		231	0,5	247	360–500		100		134
$[Sn(II)(acac)]Cl_2 \cdot nH_2O$					$[In(III)(acac)]Cl_3 \cdot nH_2O$				
60–170		31	2	37	53–200	1	42	2	41
170–207		162	1	149	200–340		230	1	254
207–345		247		253	340–700		243		260
345–680		213		220	–				

Химическое разложение ксерогелей ацетилацетонатных комплексов также, как и салицилатных, наблюдается выше 200°C, однако полное выгорание органических компонентов происходит при более высоких температурах. Результаты РФА образцов, полученных путем термической деструкции исследуемых ксерогелей комплексных соединений при 300°C в течение 24 часов, свидетельствуют о формировании оксидных фаз ZnO структуры вюрцита, SnO₂ – рутила и In₂O₃ – кубической структуры. Полученные в этих же условиях пленки оксидов на стеклянных подложках прозрачны в видимом диапазоне спектра, однако их поверхностное сопротивление не превышает 10⁹ Ом.

На основании данного исследования можно сделать вывод о том, что пленкообразующие растворы на основе салицилатных и ацетилацетонатных комплексов Zn (II), Sn (IV), In (III) могут быть прекурсорами получения прозрачных оксидных пленок на гибких подложках методом распыления при температуре 300°C, а для повышения проводимости пленок In₂O₃, SnO₂ и ZnO необходимо их легирование.

Литература

1. Козюхин С., Иванов В., Шевельков А., Русинов Г., Иргашев Р., Козик В. Солнечные батареи должны быть дешевыми и эффективными URL: <http://www.kommersant.ru/doc/2865698>.
2. Stadler A. Transparent conducting oxides-an up-to-date overview // Materials. – 2012. – № 5. – P. 661–683.
3. Kuznetsova S., Khalipova O., Yu-Wen Chen, Kozik V. The joint effect of doping with Tin(IV) and heat treatment on the transparency and conductivity of films based on titanium dioxide as photoelectrodes of sensitized solar cells // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.–2022.–V. 13 (2). – P. 192–203.

ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ И/ИЛИ ПАЛЛАДИЯ

Н.Н. Губанова^{1,2}, В.А. Матвеев¹, Е.А. Гребенщикова³, О.А. Шилова^{1,4}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 188300, Гатчина, Орлова роца 1, Россия,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5, Россия

E-mail: gubanova_nn@pnpi.nrcki.ru

Предполагается, что в недалеком будущем водородная энергетика будет играть доминирующую роль среди остальных способов получения энергии. В ближайшие десятилетия производство водорода будет увеличено во много раз, и как следствие, возникнет острая потребность в системах безопасности, в частности, очень востребованными станут приборы, контролируемые (определяющие) концентрацию водорода (регистрирующие утечки водорода при его хранении и транспортировке) [1]. Одним из перспективных направлений развития таких устройств является разработка газовых сенсоров на основе чувствительных к водороду функциональных слоев, содержащих металлы платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh и др.). В условиях надвигающегося дефицита и сильного удорожания металлов платиновой группы, становится актуальным поиск новых композитных материалов, по эффективности не уступающим существующим, но содержащим меньшее количество благородных металлов в слое. Известно, что ‘spin-on-glass’ покрытия на основе кремнезема, допированные функциональными наночастицами различного состава (чаще палладия и/или платины) могут использоваться в качестве такого газочувствительного слоя [2].

Поэтому целью данной работы было получение тонких пленок, допированных

наночастицами Pt/Pd, получаемых из кремнезольей методом spin-coating (центрифугирования), обладающих высокой чувствительностью к водороду.

Для формирования кремнеземной матрицы/сетки использовали ТЭОС, в качестве прекурсоров, для получения легирующих компонентов (наночастиц) в исходный золь вносили $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и PdCl_2 . Пленки (покрытия) получали из золя, путем нанесения его методом центрифугирования с последующей фиксацией при температуре 130 и 250°C. С помощью комплекса взаимодополняющих методов, таких как, рентгеновская рефлектометрия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, оптическая, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия была определена структура пленок. В заключительной части работы были созданы полупроводниковые структуры на основе InP/Pd_SiO_2 и измерены их вольт-амперные характеристики.

Из данных рентгеновской рефлектометрии было определено, что толщина получаемых пленок составляет от 21 до 47 нм, также было установлено наличие градиента распределения электронной плотности по толщине образцов. Наличие такого градиента электронной плотности вызвано концентрированием наночастиц Pt и Pd вблизи верхних границ. Особенно сильный градиент проявляется в образцах с большим содержанием металлов. Проведено исследование особенностей кристаллизации и распределения наночастиц Pt, Pd и Pt/Pd в SiO_2 -пленках в зависимости от концентрации допантов в кремнезольях (в широких пределах от 10 до 80 мол. % металла/ов на 100 мол. % Si) [3]. Методом GiXRD установлено, что в пленках формируются кристаллиты Pt, Pd и PtPd размером 4-8 нм, при меньшем содержании допантов в кремнезольях (<10 Me на 100 моль Si) пленки рентгеноаморфны. Установлено, что в пленках, допированных одновременно и платиной и палладием, образуются биметаллические наночастицы PtPd с общей кристаллической решеткой по типу твердого раствора, параметры такой решетки (a) зависят от соотношения/концентрации атомов Pt и Pd, для Pt_1Pd_1 составляет $3,8 \pm 0,3 \text{ \AA}$. При высокой концентрации наночастицы металлов образуют агломераты [4].

Дополнительно были установлены зависимости толщины пленок от скорости вращения центрифуги в процессе нанесения и температуры отжига. Проанализированы физико-химические процессы, обуславливающие влияние совокупности указанных факторов (концентрации допантов, скорости вращения центрифуги и температуры термообработки) на толщину получаемых пленок.

Измерение вольт-амперных характеристик полупроводниковых структур с наночастицами палладия в составе тонкой кремнеземной пленки InP/Pd_SiO_2 показало снижение напряжения отсечки в присутствии водорода. Было установлено, что при освещении структуры светодиодом ($\lambda = 0,9 \text{ мкм}$) и импульсном воздействии водорода фотоэдс и фототок изменяются (фототок понижается на ~80% от первоначальной величины). Данные результаты демонстрируют перспективность использования кремнеземных тонкопленочных структур с наночастицами Pt и Pd, при создании сенсоров водорода [5].

Литература

1. Hydrogen production for energy / Furat D., Martin A., Shafiullah G.M. // An overview. International Journal of Hydrogen Energy –2020, –V. 45 (7), –P. 3847–3869.
2. Integrated Hydrogen Sensors Based on MIS Transistor Sensitive Elements: Modeling of Characteristics /B. I. Podlepetsky // Automation and Remote Control, –2015, –V. 76 (3), –P.535–547.
3. Processes of film-formation and crystallization in catalytically active ‘spin on glass’ silica films containing Pt and Pd nanoparticles / O.A. Shilova, N.N. Gubanova, V.A. Matveev, A.G. Ivanova, M.Y. Arsentiev, K.E. Pugachev, E.M. Ivankova, I.Yu. Kruchinina // Journal of Molecular Liquids. –2019. –V.288. – С.110996-111008.
4. Bimetallic Pt/Pd nanoparticles in sol–gel–derived silica films and xerogels / N.N. Gubanova, V.A. Matveev, O.A. Shilova // Journal of Sol-Gel Science and Technology. –2019. –P.1–9.
5. Влияние водорода на электрические и фотоэлектрические свойства тонкопленочных структур InP/Pd, полученных золь-гель методом / Е.А. Гребенщикова, В.А. Шутаев, В.А. Матвеев, Н.Н. Губанова, О.А. Шилова, Ю.П. Яковлев // Письма в ЖТФ, –2022, –Т.48, №10, – с.12–15.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК TiO₂-CeO₂, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

О.С. Халипова, С.А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, проспект Ленина, 36

E-mail: Chalipova@mail.ru

Порошковые фотокатализаторы на основе TiO₂ предназначенные для очистки водных объектов от различных токсичных загрязнителей характеризуются большим значением ширины запрещенной зоны ($E_g = 3,2-3,4$ эВ) и проявляют фотокаталитическую активность под воздействием УФ облучения с длиной волны менее 320 нм. Это значительно ограничивает рентабельность их применения, так как они не проявляют высокую скорость разложения органических загрязнителей до CO₂ и H₂O при солнечном облучении. Преодолеть данные ограничения возможно путем введения в состав TiO₂ добавки CeO₂, который благодаря легкости перехода между окисленной и восстановленной формами атома церия ($Ce^{+3} \rightleftharpoons Ce^{+4}$) может позволить изменить ширину запрещенной зоны и как следствие способствовать более высокой фотокаталитической активности образцов. Не менее значимой проблемой порошковых фотокатализаторов является сложность их удаления из очищаемого раствора после фотокатализа: требуется включение в технологическую схему таких операций, как центрифугирование или фильтрация. Избежать данных стадии возможно при использовании фотокаталитически активных материалов в виде пленок на поверхности твердотельных носителей. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование возможности получения пленок TiO₂-CeO₂ золь-гель методом из золь на основе тетрабутоксититана (ТБТ) и нитрата церия(III) и исследование влияния добавки CeO₂ от 2 до 15 мол. % на их оптические свойства.

Пленки TiO₂-CeO₂ получали на подложках из предметного стекла и оптически прозрачного кварца из золь, приготовленных на основе бутанола, ТБТ и Ce(NO₃)₃·6H₂O с суммарной молярной концентрацией солей 0,2 моль/л. Содержание нитрата церия(III) в золе рассчитывали из необходимости получения пленок TiO₂-CeO₂ с содержанием CeO₂ от 2 до 15 мол. %. Золи на подложки наносили методом вытягивания со скоростью 3 мм/с и подвергали термической обработке: сушили в сушильном шкафу 1 час при 60 °С и отжигали в муфельной печи при 600 °С в течение 1 часа. В данных условиях, согласно результатам рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с CuK α -излучением, из золь формируется оксидная система TiO₂-CeO₂ представляющая собой смесь двух фаз: кристаллической фазы диоксида титана со структурой анатаза и рентгеноаморфной фазы диоксида церия.

Результаты растровой электронной микроскопии, проведенной на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 показали, что пленки TiO₂-CeO₂ равномерные и не имеют трещин на поверхности. Методом эллипсометрии с использованием эллипсометра SE400advanced было установлено, что с увеличением добавки CeO₂ от 2 до 15 мол. % толщина пленок на стеклянных подложках возрастает от 49 до 62 нм, а значение показателя преломления уменьшается от 1,89 до 1,79. Согласно результатам спектрофотометрии, проводимой на спектрофотометре ПЭ-5400УФ, полученные пленки TiO₂-CeO₂ характеризуются высоким коэффициентом пропускания (90–95 %) в видимой области спектра от 550 до 1000 нм. Увеличение количества диоксида церия в составе образцов приводит к смещению края поглощения пленок на кварцевых подложках в видимую область спектра. Значение ширины запрещенной зоны образцов было определено из графической зависимости $\sqrt{\alpha}$ (α - коэффициент поглощения) от $h \cdot \nu$ и было установлено, что с ростом содержания CeO₂ от 2 до 15 мол. % значения E_g пленок TiO₂-CeO₂ снижается от 2,35 до 2,05, что повышает коэффициент поглощения пленкой видимой области спектра солнечного излучения.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ Al_2O_3 ПО МЕРЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ ТОЛЩИНЫ

Е.А. Соснов, А.А. Малков

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

E-mail: sosnov@lti-gti.ru

Диоксид титана является многофункциональным материалом, находящим широкое практическое применение. Перспективным направлением его использования является создание на его основе функциональных покрытий на поверхности различных, в том числе пористых, носителей. Одним из эффективных способов нанесения покрытий на пористые матрицы является метод молекулярного наслаивания (МН). При формировании таких двухфазных («ядро (пористый носитель) – оболочка (титаноксидное покрытие)») материалов для оптимизации их свойств важной представляется возможность целенаправленного регулирования физико-химических характеристик синтезируемого покрытия.

Синтез титаноксидных нанопокрывтий осуществляли на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марки АОА-1), прогретого при 500°C , методом МН путем попеременной циклической восьмикратной обработки матрицы парами TiCl_4 и дистиллированной воды с удалением после каждой химической стадии избытка реагента и образующегося HCl . Полученные материалы были исследованы методами РФА и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

Результаты РФА свидетельствуют о формировании на поверхности алюмооксидной матрицы рентгеноаморфного покрытия.

Поскольку спектры ЭСДО в случае одновременного присутствия на поверхности твердого тела нескольких типов различных координационных структур представляют собой суперпозицию полос с переносом заряда, для выделения отдельных полос поглощения (п.п.) осуществляли математическую обработку спектра [1]. Край фундаментальной полосы поглощения рассматривали как вероятность нахождения электрона с энергией E_i вблизи точки квантового перехода (E_0), описываемую распределением Ферми-Дирака:

$$n_i = \frac{n_0}{1 + \exp((E_i - E_0) / kT)},$$

где n_i – количество носителей, преодолевших запрещенную зону; n_0 – количество подвижных носителей в области поглощения излучения; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Нанесение первого титаноксидного монослоя приводит к появлению в спектре двух типов поверхностных структур - с $E_0 = 4,52$ и $4,07$ эВ, отличающихся строением титан-кислородного полиэдра. Нанесение последующих монослоев сопровождается исчезновением п.п. с $E_0 = 4,52$ эВ и появлением п.п. в области $3,80$ эВ, соответствующей титану в искаженной тетраэдрической координации. По мере увеличения толщины синтезируемого слоя и уменьшения индукционного эффекта матрицы, положение середины п.п. монотонно сдвигается от $3,80$ эВ к $3,55$ эВ симбатно повышению симметрии тетраэдра $[\text{TiO}_{4/2}]$.

Интенсивность полосы с $E_0 = 4,07$ эВ с увеличением числа циклов МН снижается и после 6 циклов МН (когда толщина титаноксидного слоя составляет $\sim 1,5$ нм) в спектре остается только п.п. с $E_0 = 3,62$ эВ, соответствующая тетраэдрически координированному титаноксидному комплексу.

Дальнейшее наращивание титаноксидного покрытия сопровождается повышением KЧ_{Ti} в составе титаноксидных группировок до 6 и структура координационного комплекса $[\text{TiO}_{6/2}]$ приближается к строению полиэдра, характерному для объемного TiO_2 (анатаза).

Исследование выполнено в Первом всероссийском инжиниринговом центре технологии молекулярного наслаивания СПбГТИ(ТУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение с Минобрнауки России № 075-15-2021-028).

Литература

1. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 4. С.746-752.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСЕЙ
ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – ПОЛИАКРИЛАМИД НА ФОРМИРОВАНИЕ
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ПЛЕНОК**

О.Н. Дабижа^{1,2}, Т.А. Михайлова², О.А. Шилова¹

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2
Забайкальский государственный университет, Чита, Александро-Заводская, 30*

E-mail: dabiga75@mail.ru

Механическое воздействие на полимеры может приводить не только к их деструкции, но и выступать структурообразующей силой при переработке полимерных материалов [1]. Так, полиакриламид-желатиновые смеси, подвергнутые обработке дозой подведенной механической энергии 0,72; 3,60 кДж/г, образуют наноразмерные надмолекулярные структуры, являются оптически прозрачными и имеют рН, отвечающий кислотности слезы [2], поэтому представляют интерес для разработки новых пролонгаторов для применения в офтальмологии. Поливиниловый спирт, как и полиакриламид, является доступным безопасным синтетическим полимером. Целью работы является получение механоактивированных полимерных смесей поливиниловый спирт-полиакриламид и исследование их надмолекулярной структуры и пленкообразования.

Смеси поливинилового спирта (степень полимеризации 1750 ± 50 , степень гидролиза более 90 %, марка PVA 1799, Китай) и полиакриламида ($\overline{M}_n = 5,5 \cdot 10^6$, лот 130617, Китай) смешивали в массовых соотношениях 1:1 (а), 1:2 (b), 2:1 (с) и подвергали механическому воздействию в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 3, 5 и 7 минут, что соответствует дозе подведенной механической энергии 2,16; 3,60; 5,04 кДж/г. Отношение массы стальных размольных тел к массе полимерной смеси составляло 32 : 1. К 3 г полимерной смеси добавляли 100 см³ дистиллированной воды и помещали в термостат при 90 °С и выдерживали 2,5 часа при периодическом перемешивании. Оптическую плотность полимерных растворов измеряли с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2 в кюветах толщиной 3 см. Среднемассовый радиус надмолекулярных образований полимерных смесей в воде и их агрегативную устойчивость исследовали при температуре 25°С методом спектра мутности. Полимерные плёнки получали на предметных стеклах методом литья из растворов (3 г/дл) и испарением растворителя на воздухе при 25°С в течение суток. Морфологию полимерных пленок изучали с помощью ZOOM стереомикроскопа Meiji Techno серии RZ (Япония) с общим увеличением 150×. Маркировка образцов включает буквенное и числовое обозначения соотношения полимеров и длительности механической обработки, соответственно.

Результаты измерений оптической плотности приведены в таблице 1, где С – концентрация растворов, г/дл, D₄₄₀ – оптическая плотность при 440 нм.

Таблица 1. Изменение относительной оптической плотности растворов за 14 суток

Маркировка	С, г/дл	D ₄₄₀	ΔD, %	Маркировка	С, г/дл	D ₄₄₀	ΔD, %	Маркировка	С, г/дл	D ₄₄₀	ΔD, %
а	1	0	-	b	1	0,01	550	с	1	0	-
	3	0,02	25		3	0,42	-33		3	0	-
а3	1	0,05	56	b3	1	0,07	57	с3	1	0,02	78
	3	0,13	-33		3	0,14	-21		3	0,07	-19
а5	1	0,04	88	b5	1	0,01	167	с5	1	0,05	11
	3	0,09	-22		3	0,09	-33		3	0,05	40
а7	1	0,08	-63	b7	1	0,05	0	с7	1	0,05	80
	3	0,10	0		3	0,13	-38		3	0,30	-25

ΔD , % – относительное изменение оптической плотности за 14 суток, вычисленное по формуле:

$$\Delta D = \frac{D_t - D_0}{D_0} \cdot 100\% .$$

где D_t и D_0 – оптическая плотность в момент времени $t = 14$ и 0 суток, соответственно.

Анализ данных таблицы 1 показал, что механическая обработка полимерных смесей, как правило, способствует повышению оптической плотности растворов в несколько раз, за исключением образцов b3, b5 и b7 концентрации 3 г/дл. Наиболее агрегативно устойчивыми в течение 14 суток оказались водные растворы образцов b7, c5 и a7 для растворов с концентрацией полимерных смесей 1 и 3 г/дл, соответственно.

Из линейной зависимости $\lg D = f(\lg \lambda)$ с достоверностью аппроксимации больше или равной $R^2 = 0,9350$ при $\lambda = 364-490$ нм рассчитано, что вследствие механоактивации в водных растворах с концентрацией 3 г/дл образуются надмолекулярные образования со среднемассовым радиусом $\bar{r}_w = 51$ (c5), 61 (b5, a5, c3), 71 (b7, a3), 82 (b3, a7), 163 нм (a, c7).

Исследуемые образцы формируют матовые, без трещин полимерные пленки с хорошей адгезией к стеклянным подложкам. Выявлено, что наиболее однородную поверхность имеют полимер-полимерные пленки образцов b7, c5, c7, а наименее – b3, b5, a5, a7. В большей степени изменению морфологии под действием механоактивации подвержены образцы, в состав которых входит 50 и 67 мас. % полиакриламида. Однако по качеству пленкообразования лучше те образцы, в составе которых 33 мас. % полиакриламида.

Таким образом, получены механоактивированные смеси поливиниловый спирт-полиакриламид с соотношением исходных полимеров 1:1; 1:2; 2:1 мас.ч., с помощью лабораторного виброистирателя ИВЧ-3 и дозы подведенной механической энергии 2,16; 3,60; 5,04 кДж/г. Найдено, что из механоактивированных образцов в водных растворах полимерных смесей концентрации 3 г/дл формируются наноразмерные надмолекулярные образования. Вследствие хрупкости полиакриламидной составляющей смеси требуется введение пластификатора для получения высококачественных пленок. Для дальнейшего изучения наибольший интерес представляет образец поливиниловый спирт-полиакриламид с соотношением исходных компонентов по массе 2:1, полученный с дозой подведенной механической энергии 3,60 кДж/г.

Литература

1. Willis-Fox N., Rognin E., Aljohani T. A., Daly R. Polymer Mechanochemistry: Manufacturing Is Now a Force to Be Reckoned With // Chem. 2018. V. 4. P. 2499–2537.
2. Дабижа О.Н., Михайлова Т.А., Шилова О.А. Влияние механической обработки перспективных для медицины полиакриламид-желатиновых смесей на их надмолекулярную структуру в водных растворах // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рожд. академика М.Г. Воронкова: Сб. тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021 г. СПб: ООО «Изд-во «ЛЕМА», 2021. С. 67-69.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ БИОПЛЕНОК

А.А. Мелешко¹, Г.Е. Афиногенов¹, А.Г. Афиногенова², Л.П. Альшаник², В.П. Толстой¹

¹Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф, Университетский пр., д. 26.

²Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, 197101, Санкт-Петербург, ул. Мира, д. 14

E-mail: a.meleshko@spbu.ru

Способность бактерий образовывать биопленки на поверхности различных медицинских инструментов, катетерах, имплантатах создает большие проблемы в медицинской

практике. Известно, что бактерии, входящие в состав биопленок, в 100-1000 раз менее чувствительны к большинству антибиотиков и другим биоцидным веществам, чем планктонные клетки. Разработка материалов, разрушающих биопленки или препятствующих их формированию, является чрезвычайно актуальной задачей.

Установлено, что на прикрепление бактерий и последующее образование биопленки значительно влияет топография поверхности. Наноструктурирование материалов является эффективным методом предотвращения микробного загрязнения поверхностей и включает в себя различные методы создания поверхностного рельефа с выступами или углублениями в нанометровом масштабе. Известно, что наноструктурированные материалы обладают механо-бактерицидным воздействием, в частности, за счет разрезания мембраны бактериальной клетки острыми краями «нанолистов» и «наноигл». При этом на бактерицидные свойства могут влиять такие параметры как плотность «нанолистов» и ориентация их краев относительно подложки [1].

В докладе основное внимание уделяется получению подобных наноматериалов методом Ионного Наслаивания (ИН), основанном на проведении на поверхности подложек последовательных и многократных реакций адсорбции из растворов реагентов катионов и анионов, которые при взаимодействии на поверхности дают слой труднорастворимого соединения прогнозируемого состава [2]. Как показали наши эксперименты, такой подход оказался эффективным при создании бактерицидных материалов на основе оксигидроксидов железа допированных катионами Cu(II) и Zn(II). Были найдены условия синтеза, при которых получаемые нанослои представляют собой совокупность 1D или 2D наночастиц ориентированных, в основном, вертикально по отношению к поверхности подложки (Рис.1), и показано, что они проявляют бактерицидные свойства и могут быть рекомендованы в качестве антибиопленочных покрытий.

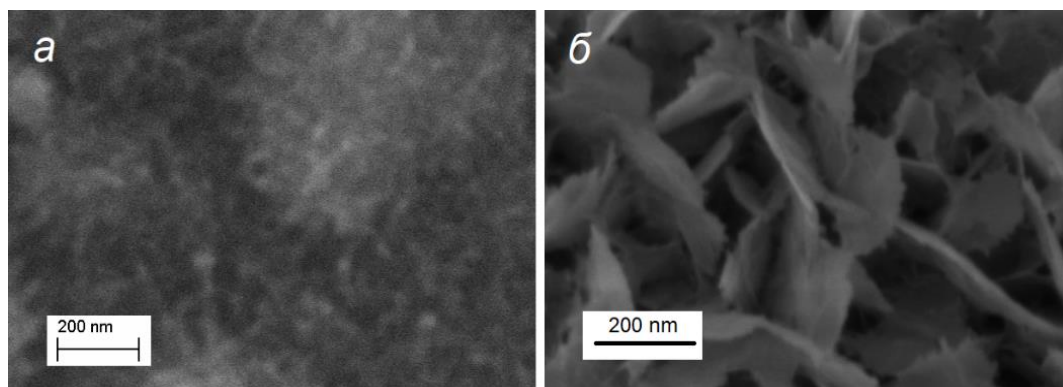


Рис. 1. СЭМ микрофотографии поверхности покрытий из оксигидроксидов Fe(III) синтезированных методом ИН и допированных катионами Cu(II) (а) и Zn(II) (б).

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00060, <https://rscf.ru/project/23-23-00060/>.

Литература

1. D.P. Linklater, V.A. Baulin, S. Juodkazis, et al., *Nat.Rev.Microbiol.*,2021,19, 8, DOI:10.1038/s41579-020-0414-z.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina, A.A. Meleshko,*Russ. Chem. Rev.*, 2023, 92 (3) RCR5071, DOI:10.57634/RCR5071.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ДЕРЕВЕ С БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ

И.Н. Цветкова¹, Л.Н. Красильникова¹, Chi Văn Nguyễn², О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Санкт-Петербург, Россия

²Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center, Nha Trang, Vietnam

E-mail: its1@mail.ru

На деревянных конструкциях нередко формируются сложные по составу и структуре сообщества грибов, разрушающих древесину. Особое место среди них принадлежит особому типу базидиомицетов – домовым грибам, которые способны серьезно повреждать деревянные конструкции в жилых домах и инженерных сооружениях. Пораженные участки деревянных построек обычно разбирают, а остальные части тщательно обрабатывают антисептиками, нацеленными на подавление домового гриба. Такие препараты, как правило, имеют кумулятивный эффект и относятся к токсикологически высокоопасным химическим веществам, поэтому насущной задачей является поиск эффективных, но экологически безопасных фунгицидных препаратов [1-2].

Несмотря на многолетнюю историю изучения домовых грибов, эффективных способов защиты древесины от этих деструкторов до сих пор не найдено. К настоящему времени предложено значительное количество антисептиков, тем не менее, ощущается нехватка защитных средств либо из-за высокой стоимости и слабой токсичности по отношению к биодеструкторам, либо из-за ненадежной фиксации, или негативного воздействия токсичных компонентов на окружающую среду [3].

Цель данной работы – оценка уровня деградации, происходящей под влиянием тропического климата, кремнийорганических покрытий на древесине, полученных с использованием мягких смесевых биоцидов.

Исследовалось восемь прозрачных составов на основе плёнкообразователя кремнеорганической смолы КО-850 с внесенными биоцидами: Kathon (14% водный раствор комплексного биоцида: 5хлор-2метил-4изотиазолинон-3-он / 2 метил-4 изотиазолинон-он) (1 масс.%), ЧАС (тетрабутиламмоний бромистый) (5 масс.%), кремнезоль борной кислоты H_3BO_3 (10 масс.%) и р-р нанодисперсного серебра Ag в концентрации 0,5 г Ag⁰ на 1000 г олифы (Ag⁰). Покрытия формировались при холодном отверждении и наносились лакокрасочным методом [4].

Испытания экспериментальных образцов древесины с защитным покрытием проводили с ноября 2021 г. по сентябрь 2022 г. на территории двух климатических станций, расположенных во Вьетнаме в Голодном отделении (Ханой, Ноа Лас) и в Приморском отделении Тропического центра (Нячанг, Dam Bay). Для деревянных брусков проводилась непрерывная экспозиция на открытой травяной площадке, на бетонной площадке под навесом и на микологической площадке в свободно подвешенном состоянии. Размер брусочков: 100x25x20 мм, материал подложки - древесина хвойных пород, заболонь.

В первой серии исследовались покрытия с внесенным кремнезоль борной кислоты совместно с ЧАС, Ag⁰ и Kathon. Испытания на открытых площадках показали, что за 9 месяцев образцы при испытании на открытой площадке над травяным покровом сильно изменили внешний вид примерно на одном уровне с контрольным образцом. При наличии прямого действия УФ излучения и орошения, покрытия становятся более пористым, имеет место выщелачивание, вызванное атмосферным воздействием, на образцах имеются грибные ядровые пятна. Под навесом покрытые образцы практически не изменились.

Во второй серии исследовались смесевые биоциды содержащие Kathon. Образцы содержащие в качестве биоцида изотиазолинон и изотиазолинон с четвертичной аммониевой солью (тетрабутиламмоний бромистый) после испытаний на открытых площадках не изменились и показали лучшие результаты по биостойкости в морском тропическом климате защищая древесину и сохраняя декоративные свойства в течение 9 месяцев.

Таким образом, проведенные исследования говорят о слабом совместном действии или даже ухудшенном защитном действии покрытий при использовании кремнезоля борной

кислоты с другими мягкими биоцидами. Защитное действие покрытий такого вида не несет экологическую нагрузку на окружающую среду, но влияние его ограничено так как оно может работать только без участия разрушающего действия солнечного света. ЧАС, тетрабутиламмоний бромистый, наоборот эффективно снижает рост плесневелых грибов и приводит к их гибели, усиливает защитные свойства, являясь синергистом по отношению к изотиазолинону. Наличие катионного ПАВ улучшает смачиваемость древесины антисептическим препаратом и способствует адгезии консервантов - изотиазолинонов на поверхности за счет электростатического взаимодействия с волокнами древесины.

Литература

1. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители. / Д. Стойе, В. Фрейтаг, под ред. Э.Ф. Ицко – СПб.: Профессия, 2012. – 528 с.
2. Исаева Л. Г. Исследование токсичности арсената цинка для пленчатого домового гриба и фиксация его в древесине. Леса Урала и хозяйство в них: сб. науч. тр. Свердловск, 1988. Вып. 14. С. 141–144.
3. O.A. Shilova, I.N. Tsvetkova, D.Yu. Vlasov, Yu.V. Ryabusheva, G.S. Sokolov, A.K. Kychkin, C. Van Nguyen, Y.V. Khoroshavina. Microbiologically induced deterioration and environmentally friendly protection of wood products. In book: Biodegradation and Biodeterioration at Nanoscale. Eds.: Hafiz M.N. Iqbal, Muhammad Bilal, Tuan Anh Nguyen, Ghulam Yasin. Elsevier Ink. 2022. P. 283-321.
4. Tsvetkova I.N., Krasil'nikova L.N., Khoroshavina Y.V., Galushko A.S., Frantsuzova Yu.V., Kychkin A.K., Shilova O.A. Sol-gel preparation of protective and decorative coatings on wood. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Doi:10.1007/s10971-019-04996-3.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

Е.Д. Васильева¹, Л.А. Ерофеевская², Н.Ф. Стручков¹, А.Л. Федоров², А.Н. Иванов¹,
Л.Н. Красильникова³, Я.А. Хамидулин^{3,4}, А.К. Кычкин¹, М.П. Лебедев¹

¹ *Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск,*

² *Институт проблем нефти и газа им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск,*

³ *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
РАН, г. Санкт-Петербург,*

⁴ *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), г. Санкт-Петербург*

E-mail: Vasilyeva_edm@mail.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе стеклянных, углеродных, базальтовых, органических и других волокон широко используются в различных отраслях машиностроения [1-2] и их прочностные характеристики с течением времени снижаются из-за старения [3-5].

Факторами внешней среды, вызывающими старение ПКМ, являются температура и влажность воздуха, осадки, кислород, озон и присутствие химически активных соединений, ультрафиолетовая (УФ) радиация Солнца [5-8].

Начальный этап деструкции ПКМ начинается с разрушения поверхности материала. На поверхностных слоях ПКМ появляются эффекты синергизма воздействия температуры, влаги и УФ излучения. При попадании УФ на поверхность БП полимерной матрицы происходит фотостарение полимерной матрицы, приводящее к пожелтению и растрескиванию [9]. Из-за действия УФ теряется адгезия на границе раздела полимер-наполнитель, что ухудшает механические показатели.

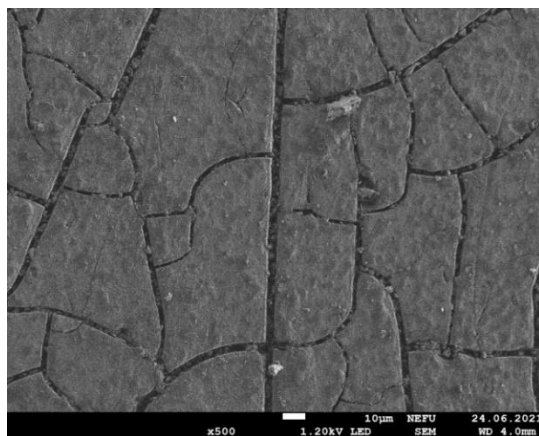


Рис. 1. Типичная деструкция поверхности стеклотекстолита.

Для решения данной проблемы, совместно с ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН начаты исследования по разработке органосиликатных покрытий (ОСП) для ПКМ. Уникальные функциональные свойства органосиликатных покрытий (ОСП) востребованы в различных областях приборостроения, конструкций атомной энергетики, противообледенительной и антикоррозионной защиты, в том числе для применения в условиях Севера и Арктики [10].

В качестве объектов выбраны исходные, изготовленные стеклопластики методом вакуумного формования по рецептуре согласно РТП-СП2-20994511-1999Т на основе эпоксидного связующего ЭД-20, нанесенным ОСП и экспонированные на территории климатической станции Института физико-технических проблем Севера СО РАН (г. Якутск) в течение 1 года стекло- и углепластики.

Профиль поверхности стеклопластиков определяли на профилометре Surfest-201P (Mitutoyo, Япония) в соответствии с ГОСТ 25142-82. При определении открытой пористости руководствовались предварительным национальным стандартом ПНСТ 532-2021. При использовании данного метода, основным фактором, определяющим его точность, является степень насыщения открытых пор покрытия рабочей жидкостью. Поэтому в работе в качестве рабочей пропитывающей жидкости открытых пор покрытия был выбран керосин. Применение керосина, обладающего высокой проникающей способностью, позволяет исключить дополнительные операции пропитки, необходимые при использовании других жидкостей. Образцы предварительно высушивали в вакуумном сушильном шкафу ШКФ-65/3,5 (ООО «ПФ ОПТИМУМ», г. Москва) при температуре 60 °С в течении 24 ч. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения открытой пористости (P_o) и средней шероховатости (Ra) лицевой и тыльной стороны композитов в исходном состоянии, после нанесения ОСП и после климатических испытаний в течение 1 года в условиях Севера без ОСП.

Марка	Исходные, Лицевая/тыльная		После 1 года экспонирования, Лицевая/тыльная		Образцы с покрытием, Лицевая/тыльная	
	Ra , мкм	P_o , %	Ra , мкм	P_o , %	Ra , мкм	P_o , %
СП	1,61 / 5,61	0,17	1,5 / 5,93	0,44	0,64 / 5,32	0,33
УП	1,17 / 6,55	0,13	1,07 / 4,55	0,42	1,54 / 3,13	0,25

Сорбцию влаги проводили в эксикаторах над дистиллированной водой при температуре 45 °С. Контроль прироста массы проводили на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Расчеты коэффициента диффузии и равновесной концентрации влаги проводили в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015.

За 1 год экспонирования наблюдалось минимальное выветривание поверхностного слоя при незначительных изменениях количественных характеристик профиля. В то же время в образцах ОСП заполняя технологические дефекты сглаживает среднюю шероховатость

исходных образцов, при этом образуя пористую поверхность (на 0,16 % больше от исходных), что согласуется с данными по сорбции влаги рис. 1.

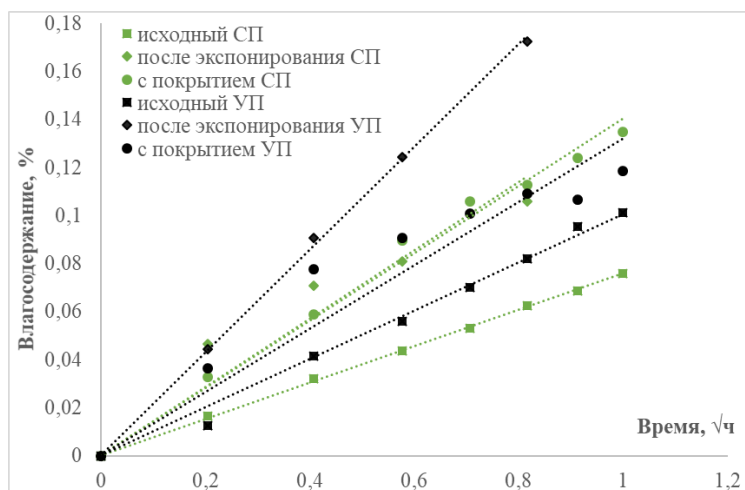


Рис. 1. Изменение влагосодержания от квадрата времени.

Для понимания влияния надмолекулярной структуры материалов и межфазной структуры на разделе границы покрытие-полимерная матрица получены изображения на растровом микроскопе на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония). Для определения сопротивления к биозаражению ОСП, проведены серии испытаний на влияние микроорганизмов-биодеструкторов согласно ГОСТ Р 57859-2017.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН и гранта №13.ЦКП.21.0016.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года". // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1 (34). – С. 3–33.
2. Конструкционные композиционные материалы. Под общ. ред. Каблова Е.Н. – 2012, ФГУП «ВИАМ». – 58 с.
3. Long-term durability of polymeric matrix composites. Ed. by K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoepner. – 2012, Springer. – 677 p.
4. Service life prediction of polymers and plastics exposed to outdoor weathering / Eds: C.C. White, K.M. White, L.E. Pickett. – 2017, William Andrew Publ. – 342 P.
5. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате// Дисс. доктора техн. наук. – Москва, 2018. – 308 с.
6. Zhabrev L., Kurushkin D., Mushnikov I., Shamshurin A., Chuppina S., Panchenko O. Composition of Organosilicate Coatings High-Temperature Breakdown Products and Their Distribution in the Weld // Materials. – 2022. – 15. – 699.
7. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. // Report NASA. 1987. No. NASA TM-89067.
8. Hoffman D.J. Bielawski W.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft // NASA. CR-187478. 1990.
9. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia. 1994.

10. Zhao J., Cai G., Cui L., Si Larbi A., Daniel Tsavdaridis K. Deterioration of Basic Properties of the Materials in FRP-Strengthening RC Structures under Ultraviolet Exposure // *Polymers*. 2017. Vol. 9, No 12. Paper 402.

11. Zhabrev L., Kurushkin D., Mushnikov I., Shamshurin A., Chuppina S., Panchenko O. Composition of Organosilicate Coatings High-Temperature Breakdown Products and Their Distribution in the Weld // *Materials*. – 2022. – 15. – 699.

РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Н.К. Голубева^{1,2}, Ю.А. Кондратенко¹, А.Г. Иванова¹, Т.А. Кочина¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

E-mail: Ngolubeva99@yandex.ru

Защита конструкционных материалов от воздействия коррозии является одной из важнейших задач современного материаловедения. Одним из способов защиты материалов является применение полимерных покрытий. Однако эти покрытия более подвержены воздействию воды, кислорода и ионов из-за их проницаемости, что в конечном итоге приводит к диффузии агрессивных веществ и ухудшению адгезии с подложкой, тем самым способствуя распространению коррозии. В настоящее время полимерные нанокompозитные покрытия привлекают все больше внимания благодаря улучшенным термическим, физико-механическим и барьерным свойствам [1]. Для улучшения эксплуатационных и антикоррозионных свойств покрытий широко применяются нанодисперсные формы углерода, например, нанодиазмы детонационного синтеза [2]. Детонационные нанодиазмы впервые были синтезированы путем взрывного разложения мощных смесей взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокисленной среде. Такие алмазы характеризуются наноразмерностью частиц, химической стойкостью алмазного ядра и активностью периферической оболочки [3].

Цель данного исследования заключалась в разработке защитных покрытий на основе эпоксидной и полиметилфенилсилоксановой смолы с различным массовым содержанием нанодиазмов и нанодиазмой шихты детонационного синтеза.

В данной работе в качестве наноструктурированных наполнителей были использованы детонационные нанодиазмы (ДНА) и алмазная шихта (ДАШ), полученные путем подрыва зарядов из смеси тротила и гексогена в соотношении 50/50.

Фотографии порошков наноструктурированных наполнителей полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рисунке 1. Наночастицы ДНА (рис. 1а) и ДАШ (рис. 1б) образуют крупные агломераты. Наночастицы порошка ДАШ агломерированы с размерами 1-4 мкм. Размер агломератов ДНА варьируется от 1 до 5 мкм.

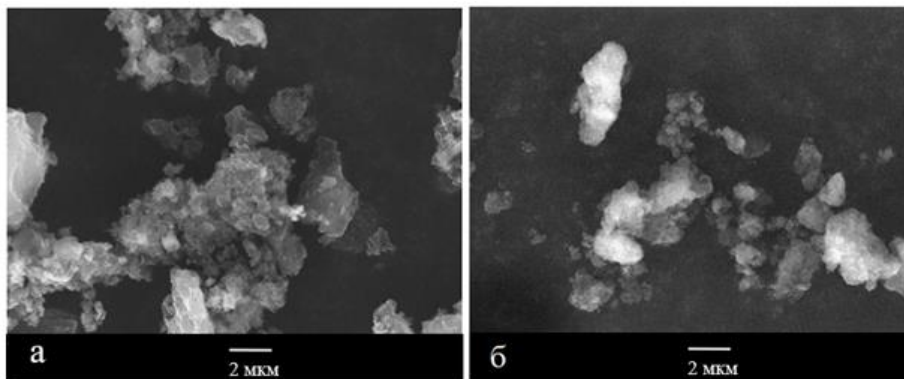


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанодиазных порошков (а-ДНА, б-ДАШ).

На первом этапе было изучено влияние наноструктурированных наполнителей на физико-механические свойства эпоксидных покрытий в сравнении с эпоксидной матрицей без

наполнителей (EP). Все композиции были отверждены с помощью 40 мас. % полиэфирамина Т-403. Введение 1 мас. % ДНА и 1 мас. % ДАШ привело к незначительному увеличению твердости (от 0,77 до 0,80 усл. ед.) и прочности при ударе (до 45 см), по сравнению с составом EP (35 см), при этом ухудшилась эластичность покрытия при изгибе (от 10 до 15 мм). Введение 5 мас. % ДНА и ДАШ привело к заметному увеличению прочности покрытий при ударе (до 70-75 см), также покрытия показали хорошую эластичность при изгибе (3 мм). При использовании данных наполнителей в одном составе (по 5 мас. %) заметно падает показатель прочности при ударе (до 30-35 см). Составы, содержащие по 10 мас. % ДНА и ДАШ, показали хорошие физико-механические свойства, такие как: твердость (0,80-0,85 усл. ед.), прочность при ударе (70 см) и эластичность при изгибе (1 мм). Следует отметить, что применение 10 мас. % ДНА и 10 мас. % ДАШ в одном составе не изменяет показатель прочности при ударе, однако значительно улучшает эластичность при изгибе (1 мм). Введение ДНА и ДАШ не оказывает существенного влияния на значения краевого угла смачивания разработанных покрытий. Было обнаружено, что все составы обладают превосходной адгезией к металлической подложке без следов отслаивания.

Таким образом, оптимальным содержанием наноалмазных наполнителей в составе покрытий на основе эпоксидной смолы является 10 мас. %.

На следующем этапе было изучено влияние ДНА на свойства покрытий на основе полиметилфенилсилоксановой смолы в сравнении с матрицей без наполнителей. Наноалмазы были введены в кремнийорганическую матрицу в количестве 10 мас. %. Составы были отверждены с помощью аминопропилтриэтоксисилана (1 мас. %). Было обнаружено, что введение наноалмазных наполнителей улучшает прочность покрытия при изгибе (от 20 до 5 мм), однако не оказывает значительного влияния на твердость, адгезию и краевой угол смачивания покрытий. Удивительно, но введение наноалмазов привело к значительному ухудшению значений прочности при ударе.

Далее были проведены электрохимические испытания для оценки коррозионной стойкости разработанных составов на основе эпоксидной и кремнийорганической матрицы с 10 мас. % ДНА. Стальные пластины с составом на основе эпоксидной матрицы показали отсутствие тока коррозии в течение 2 месяцев испытаний в 3%-ном растворе NaCl, в отличие от состава с покрытием на основе полиметилфенилсилоксановой смолы, где ток коррозии наблюдался уже через 20 суток после начала эксперимента.

Ранее в ИХС РАН была разработана композиция на основе эпоксидной матрицы (60 мас. %), в качестве наполнителей были использованы слюда-мусковит (35 мас. %) и TiO₂ (5 мас. %) [4]. Покрытие на основе данной композиции показало хорошие физико-механические свойства, но характеризовалось низкой эластичностью при изгибе (10 мм). В связи с этим данный состав был модифицирован с помощью 10 мас. % ДНА. Введение 10 мас. % ДНА за счет снижения содержания слюды-мусковита привело к улучшению значений твердости (0,56 усл. ед) и эластичности при изгибе (5 мм). Состав показал высокую прочность при ударе (70 см). Введение ДНА за счет снижения содержания эпоксидной смолы привело к понижению показателей твердости (0,44 усл. ед.) и прочности при ударе (25 мм). Однако покрытие показало высокую эластичность при изгибе (<1 мм). Все составы обладают высокой адгезией к металлической подложке.

В данный момент проводятся испытания разработанных составов с наноалмазными наполнителями, нанесенных на стальные пластины, к воздействию атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам).

Литература

1. Sehrish H., Amani H., Ramazan K. et al. Self-healing behavior of epoxy-based double-layer nanocomposite coatings modified with Zirconia nanoparticles // *Materials and Design* 2021. V. 207. P.109839. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109839>.
2. Kumar D., Pandey K.K., Kumari S. et al. Effect of nanodiamond concentration on the electrochemical behavior of plasma sprayed titanium-nanodiamond nanocomposite coatings // *Diamond and Related Materials* 2022. V. 130 P. 109419 <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109419>.

3. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии* 2007. Т. 76. №4. С. 375. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>.

4. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г. и др. Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *Журнал прикладной химии* 2021. Т. 94, С. 1309. <https://doi.org/10.31857/s0044461821100066>.

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ, НАПОЛНЕННЫЕ ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА

Т.Н. Могила, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР, РФ

E-mail: mr.t.95@mail.ru

Композиты по-прежнему остаются перспективными материалами для многих отраслей промышленности. Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических параметров их компонентов. Наиболее широко используются композиты, у которых матрица представляет собой полимер – полимерные композиционные материалы. В качестве наполнителей полимерных композитов применяются различные материалы и вещества. Большое внимание исследователи уделяют оксидам титана и кремния, а также диоксиду циркония, который стали применять не так давно. Тем не менее, ZrO_2 заслуженно занял свою нишу в разработке композитов, благодаря своим свойствам (химическая инертность, низкий коэффициент термического расширения и др.).

Целью данной работы является получение золь-гель методом эпоксидных композитов на основе цирконилгидроксида и тетрабутоксид титана, а также изучение влияния наполнителей на свойства полученных композитов и покрытий.

Золь-гель методом получены аморфные стеклообразные эпоксидные композиты и покрытия аминного отверждения, модифицированные комбинированным оксидным наполнителем ZrO_2/TiO_2 (2–10 масс.%) при массовом соотношении оксидов 1:1. Наполнитель был синтезирован из высокодисперсного цирконилгидроксида и тетрабутоксид титана непосредственно в полимерном связующем. Покрытия формировали на поверхности алюминиевого сплава Д16. Установлено, что в присутствии комбинированного наполнителя температура начала перехода композитов в высокоэластическое состояние увеличилась на 3–9 °С, а температура завершения перехода – на 6–25 °С. Композиты, в которых концентрация оксидов была менее 8 масс.%, имели меньше выход золь-фракции по сравнению с немодифицированным полимером аминного отверждения.

Исследования, проведенные с использованием термогравиметрического метода, показали, что термоокислительная деградация эпоксидно-оксидных композитов аминного отверждения имеет те же стадии, что и ненаполненный полимер. При этом экстремум, отвечающий основной стадии деструкции композитов, принимает более сложный вид, и процесс идет со скоростью в 2 раза ниже, чем у полимера. В результате температура, соответствующая 50 %-ой потере массы образцов, сдвигается в сторону больших значений на 16–20 °С. Стабилизирующее влияние наполнителя ZrO_2/TiO_2 проявляется также при высокотемпературном окислении композитов кислородом: наблюдается снижение максимальной скорости поглощения кислорода.

Изучены защитные свойства пленочных покрытий на основе разработанных эпоксидно-оксидных композитов аминного отверждения. Электрохимические исследования поверхности алюминиевого сплава Д16 показали, что с увеличением концентрации оксидов в композитах снижается на 2 порядка плотность тока коррозии, повышая антикоррозионное сопротивление покрытой подложки. Установлено, что полученные покрытия способны обеспечить 97 %-ную эффективность антикоррозионной защиты алюминиевого сплава (табл.).

Таблица. Электрохимические характеристики оксидно-оксидных покрытий на поверхности алюминиевого сплава

$w(\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2)$, масс.%	E_{corr} , мВ	E_{pitt} , мВ	R_{corr} , кОм·см ²	I_{corr} , А·см ⁻²	η , %
непокрытый сплав	-660	-650	0,25	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
2	-663	-691	0,34	$7,26 \cdot 10^{-5}$	27,4
4	-625	-533	0,72	$3,45 \cdot 10^{-5}$	65,5
6	-628	-820	9,36	$2,67 \cdot 10^{-6}$	97,3

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

В.И. Вошиков¹, И.Н. Цветкова¹, Chi Văn Nguyễn², О.А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

Санкт-Петербург, Россия

²Coastal Branch, Joint Vietnam—Russia Tropical Science and Technology Research Center,
Nha Trang, Vietnam

E-mail: yoshikoff@yandex.ru

Органосиликатные покрытия (ОСП), эксплуатируемые в различных, климатических, в том числе тропических зонах, подвергаются сильному воздействию солнечной радиации, ультрафиолета (УФ), влаги и других атмосферных факторов, которые приводят к деградации и последующему разрушению лакокрасочного материала. Оценка стойкости покрытий к воздействию климатических факторов определяется, в том числе, по стойкости к воздействию солнечного излучения с помощью оценки их оптических свойств (цвето- и светостойкость, блеск, меление) [1]. Активно ведется разработка материала органосиликатных композиций для получения покрытий, обладающих высокой атмосферостойкостью в условиях тропического климата, в т.ч. при варьировании состава пигментов [2,3].

Цель данной работы – с использованием спектрометрических и фотоэлектрических методов исследования количественно оценить уровень деградации, происходящей под влиянием тропического климата саванны, органосиликатных покрытий, полученных на основе различных кремнийорганических лаков.

Все ОСП были получены по общепринятой методике [4]. В качестве полимерных связующих были выбраны кремнийорганические лаки: КО-820, экологически безопасный безтолуольный КО-850, (ООО «Рутесил», г. Москва) КО-921 (ООО «Эпсилон», г. Санкт-Петербург), полифенилсилсесквиоксан (ПФССО), разработанный и синтезированный в ИХС РАН. В качестве наполнителей были использованы гидросиликаты (тальк, слюда). В качестве пигментного наполнителя был использован оксид хрома Cr(III), который также является ингибитором коррозии. Покрытия формировались при холодном отверждении и наносились методом пневматического распыления на металлическую подложку из стали 08КП. Общая толщина покрытия составляла 150-200 мкм.

Испытания проводились на климатической станции Дам Бай Приморского отделения Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (г. Нячанг). Образцы были размещены на стендах, расположенных на бетонных площадках вблизи моря, и экспонировались в течение 2 месяцев. Суммарная интенсивность УФ излучения за 2 месяца испытаний составила ~40 МДж/м². В качестве образца сравнения было выбрано ранее исследованное покрытие на основе лака КО-921, сохранившее стабильные оптические свойства в течение 11 месяцев [2].

Смещение цветового тона, которое является количественной характеристикой изменения в процессе испытания цветовых характеристик покрытий, определяется величиной ΔE с помощью портативного спектрофотометра X-Rite Ci6X с геометрией D/8. Измерение блеска ОС покрытий осуществлялось портативным блескомером Novo-Gloss TRIO. Оценка блеска происходила на основе изменения интенсивности отраженного света при угле

освещения/наблюдения 60°/60°.

Атмосферостойкость покрытий оценивалась визуально, с учетом требований ГОСТ 9.407. За период испытаний на открытой площадке станций Дам Бай не были замечены дефекты на покрытиях в течение срока экспозиции: трещины, пузыри, сыпь, отслаивание и др., появление очагов коррозии. Защитные свойства оценены А1 балл.

Более точные, в т.ч. количественные характеристики, характеризующие атмосферостойкость покрытий за период экспозиции 2 месяца, приведены в табл.1.

Таблица 1. Характеристики органосиликатных покрытий после атмосферных натуральных испытаний в течение 2-х месяцев на климатической станции Дам Бай

	Полимерное связующее			
	КО-921	КО-820	КО-850	ПФССО
Параметр, характеризующий изменение цвета, ΔE	3,2	3,1	2,8	2.2
Характеристика блеска, %	25,6	5,4	16,8	1,1
Меление	Не наблюдалось			
Внешний вид	Без изменений			

По величине ΔE, характеризующей изменение даже оттенков цвета, можно исследовать покрытия на основе наполненных кремнийорганических лаков т.к. под влиянием экстремальных природных явлений разрушение, как полимерной основы, так и пигментов, может иметь место на самых первых этапах натуральных испытаний.

По результатам оценки блеска (табл.1), покрытия на основе КО-921 являются полуматовыми, остальные покрытия – матовые. Потеря блеска для всех видов ОСП составила менее 5%.

По результатам экспозиции ОСП на основе КО 921 в течение 11 месяцев, проводимой ранее, изменение цвета оставалось на уровне ΔE=3,5. В сравнительном эксперименте, проводимом в течение 2 месяцев, эта величина составила ΔE=3,2, т.е. практически достигла максимума, и основная потеря цвета произошла в первые 2 месяца. Таким образом, по результатам сравнительного исследования покрытие с полимерной матрицей на основе ПФССО имеет наименьшую потерю цвета ΔE=2,2 (табл.1) а, следовательно, и деградацию покрытия.

Натурные испытания покрытий в различных климатических условиях чрезвычайно актуальны. При этом, используя количественные показатели изменения оптических свойств покрытий, можно выявлять первые признаки повреждений полимерной основы и деградации пигментов т.к. под влияние экстремальных природных явлений разрушение, как полимерной основы, так и пигментов, может иметь место на самых первых этапах натуральных испытаний. Этот подход может лечь в основу методики экспресс анализа атмосферостойкости органосиликатных покрытий.

Литература

1. ГОСТ 9.401-2018 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов.

2. Красильникова Л.Н., Макарова Ю.Н., Михалев В.А., Nguyễn Văn Chi, Шилова О.А. Исследование цветовых характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата. // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 6. с. 689-696.

3. Воциков В.И., Красильникова Л.Н., Chi Văn Nguyễn, Шилова О.А. Влияние тропического климата на оптические свойства органосиликатных покрытий, содержащих оксиды железа // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные

материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 135-летию со дня рождения академика Ильи Васильевича Гребенщикова, 2022, с 34-35.

4. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Милютин П.А., Шилова О.А. Теплостойкие защитные органосиликатные покрытия для атомной энергетики // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 444-448.

ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И ОБРАСТАНИЯ С ПЕРХТЕХНЕТАТОМ КАЛИЯ

М.А. Жданова¹, А.П. Сахоненкова²

¹*Санкт-Петербургский государственный морской технический университет, ²Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: marina.zhdanova.1998@mail.ru

В технической литературе середины прошлого века имеются указания на необычно высокие ингибирующие свойства пертехнетата калия в водных средах. В результате глобальной радиофобии после аварии на Чернобыльской АЭС, а также дефицита и высокой стоимости технеция все исследования с ним были прекращены. В настоящее время проблема утилизации реакторного технеция-99 достаточно актуальна, он направляется на захоронение, но может быть выделен в виде пертехнетата калия в процессе переработки жидких радиоактивных отходов. Нами выполнены экспериментальные исследования в области возможного применения KTcO_4 в технологиях защиты от коррозии.

Показано, что минимальная защитная концентрация в воде пертехнет-иона в десятки раз ниже в сравнении с классическим дихроматом. Предложено конверсионное фосфатное покрытие «НОТЕХ-Тс», в котором ингибитор коррозии хромат заменен на пертехнетат. Усилен ингибирующий блок фосфатного подслоя, который играет ключевую роль в процессе подавления подпленочной коррозии под слоями основного лакокрасочного покрытия.

В то же время пертехнетат за счет своей мягкой β -активности способен работать в качестве биоцида и активно препятствовать биообрастанию в морской среде. Установлено, что при добавлении пертехнетата в последний слой (слои) эмали через 2-3 суток на поверхности покрытия будет достигнута смертельная доза для обрастателей, при этом работы с таким покрытием безопасны для человека и окружающей среды.

Противокоррозионные и противообрастающие покрытия с традиционными биоцидными присадками противоположны по своим принципам защитного действия, в нашем случае речь идет об одном покрытии, в котором на конверсионный подслоя «НОТЕХ-Тс» наносят только противокоррозионную эмаль, например ХС-436 или иную для подводного борта и района переменной ватерлинии, без использования дополнительного противообрастающего материала. Срок службы ХС-436 в морской воде может составить при этом не менее 4-5 лет.

ПОЛУЧЕНИЕ СТОЙКИХ К АБРАЗИВНОЙ НАГРУЗКЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

Е.А. Кузина, К.А. Емельяненко, М.А. Теплоногова, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

E-mail: kuzina.katya26.01@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температура плавления, высокая твердость и плотность, вольфрам является привлекательным материалом для различных применений, от высокотемпературных вакуумных печей до нетоксичных экранов для ядерной медицины. Однако область применения вольфрама сужается из-за образования оксидов на поверхности, которые не только снижают механические свойства, но и склонны взаимодействовать с водой. Одним из самых эффективных методов защиты поверхности от взаимодействия с водой является придание ей супергидрофобных свойств. Поэтому основной задачей данной работы была разработка методов получения супергидрофобных покрытий на

поверхности вольфрама. Для получения таких покрытий использовали наносекундное лазерное текстурирование с последующей хемосорбцией фтороксисилана. Покрытие, приготовленное с оптимизированными параметрами процесса, имело угол смачивания $172,1 \pm 0,5^\circ$ и угол скатывания $1,5 \pm 0,4^\circ$.

Для полученных супергидрофобных покрытий была исследована стойкость при контакте с водой и стойкость к абразивной нагрузке. Показано, что долговечность изготовленных покрытий при абразивной обработке зависит от морфологии и состава поверхности. Полученные покрытия сохраняли высокие супергидрофобные свойства после непрерывного контакта с водой более 50 часов, а также после абразивной обработки методами вибрирующего или падающего песка.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-73-30004, <https://rscf.ru/project/23-73-30004/>. Исследования SEM и EDX проводились на оборудовании Объединенного научно-исследовательского центра по физическим методам исследований ИОНХ РАН.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИОГИБРИДНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Е.А. Ланцова

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», лаборатория БАСиБ, Россия,
г. Тула, пр. Ленина, 92
E-mail: dart.liza@yandex.ru

Постоянное выявление новых случаев резистентности бактерий к антибактериальным препаратам представляет серьезную угрозу для здоровья человека [1]. Биопленки являются основной причиной существования инфекционных заболеваний, а также одним из основных факторов возникновения экономических потерь в различных областях промышленности [2]. В настоящее время одним из методов борьбы с биопленками является обработка поверхностей антисептическими дезинфицирующими средствами. Однако, традиционный способ применения антисептиков приводит к их увеличенному расходу и попаданию биоцидных средств в окружающую среду. Последствиями такого использования антисептиков является загрязнение экосистем и постепенно растущая резистентность микроорганизмов к данным антибактериальным средствам.

Решением этой проблемы может быть иммобилизация антисептического вещества на поверхности наночастиц, полимерной основы, стекла или мембраны. Подложки из кремниевых материалов можно эффективно использовать для иммобилизации биоцидов при создании наноразмерных поверхностей с антибактериальными свойствами [3]. Антисептик будет медленно и контролируемо высвобождаться, тем самым его концентрация в среде будет не такой высокой и резистентность микроорганизмов будет развиваться с меньшей скоростью.

Для создания загрузочных платформ для антисептиков необходимо определить взаимосвязь между формируемой золь-гель структурой и параметрами синтеза. При использовании в качестве темплатов клеток микроорганизмов формируемый биогибридный материал имеет контролируемую пористость и удельную площадь поверхности [4]. Однако, использование различной температуры для удаления темплатов из структуры органосиликатной матрицы может приводить к изменению структуры материала.

В работе сформирован биогибридный материал на основе метилтриэтоксисилана (МТЭС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в объемном соотношении 85% к 15%. В качестве темплатов были использованы клетки дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559. Полученная органосиликатная матрица с иммобилизованными клетками микроорганизмов была отожжена в токе атмосферного воздуха в муфельной печи со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и дальнейшем выдерживанием температуры при 400°C или 800°C в течение 1 часа. Полученные после отжига образцы были изучены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии.

При температуре отжига 400°C видны крупные сферы диаметром от 1 до 3 мкм, оставшиеся после инкапсуляции клеток дрожжей. Сферы покрыты шероховатой оболочкой и погружены в золь-гель материал. При повышении температуры отжига до 800°C происходят значительные изменения в морфологии органосиликатной матрицы. На поверхности материала видны поры размером от 0,4 до 0,8 мкм. Также, на поверхности отсутствуют сферы, что может объясняться сгоранием органической части гибридного материала, а также сплавлением неорганической матрицы.

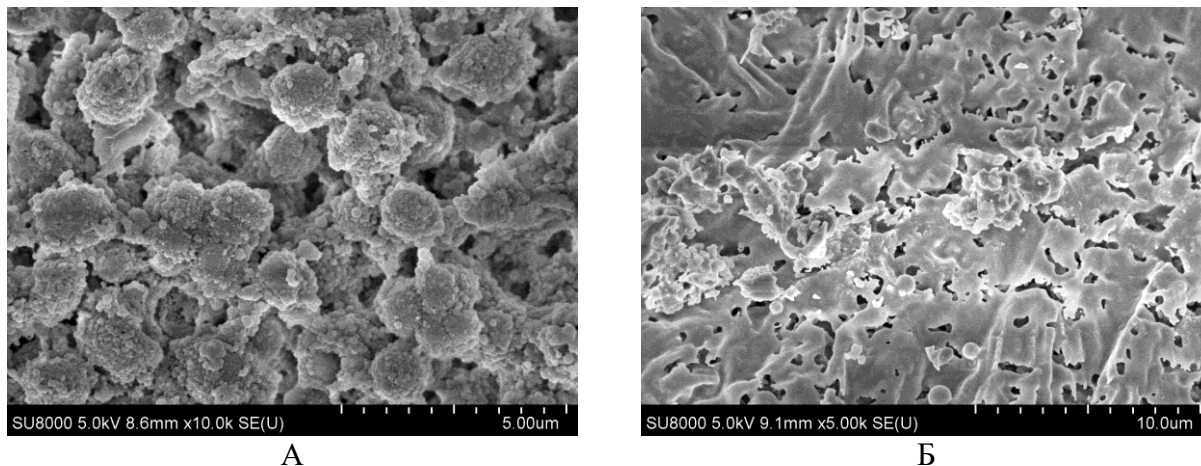


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия образцов кремнийорганических матриц, полученных при отжиге при температуре 400°C (А) и 800°C (Б).
Бар-метка: 5 мкм (А) и 10 мкм (Б).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук договор №МК-4049.2022.1.3

Литература

1. Penesyanyan, A.; Nagy, S.S.; Kjelleberg, S.; Gillings, M.R.; Paulsen, I.T. Rapid microevolution of biofilm cells in response to antibiotics. *npj Biofilms Microbiomes* 2019, 5 (1), 34.
2. Andersen, C.; Madsen, J.; Daugaard, A. E., A Synthetic Overview of Preparation Protocols of Nonmetallic, Contact-Active Antimicrobial Quaternary Surfaces on Polymer Substrates. *Macromolecular Rapid Communications*, 2100437.
3. Ielo I. et al. Development of Antibacterial and Antifouling Innovative and Eco-Sustainable Sol-Gel Based Materials: From Marine Areas Protection to Healthcare Applications // *Gels*. – 2022. – Т. 8. – №. 1. – P. 26.
4. Kamanina O.A. et al. The Use of Diethoxydimethylsilane as the Basis of a Hybrid Organosilicon Material for the Production of Biosensitive Membranes for Sensory Devices // *Membranes*. – 2022. – Т. 12. – №. 10. – P. 983.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТА ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ СИЛАНОВЫХ ПРИКУРСОРОВ И МЕДИАТОРА НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В КОНСТРУКЦИИ БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Л.С. Кузнецова, К.Д. Чайка, С.А. Мурсалова, В.А. Арляпов

Тульский государственный университет, г. Тула

E-mail: l.s.latinina@gmail.com

Для осуществления переноса электронов между ферментом и электродом и стабилизации активности фермента проводят модификацию электродов [1]. Для создания модифицирующих слоев используются редокс-активные полимеры, которые состоят из

электроактивного центра (медиатора), ковалентно связанного с полимерной основой. Наиболее часто применяемые медиаторы относятся к группе феназиновых красителей [2].

В данном исследовании в качестве полимерной основы использовали кремнийорганическую матрицу на основе (3-амино)пропилтриэтоксисилана (АПТЭС), тэтраэтоксисилана (ТЭОС) и поливинилового спирта в качестве структуроуправляющего агента и вещества, обеспечивающего биосовместимое окружение для фермента [3]. ТЭОС является базовым гидрофильным компонентом кремнийорганической матрицы, в то время как АПТЭС служит компонентом, обеспечивающим сшивку кремнийорганической матрицы с медиатором благодаря наличию свободной аминогруппы. На рабочую поверхность графитового печатного электрода, модифицированную кремнийорганической матрицей с соотношениями прекурсоров АПТЭС:ТЭОС=10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 40:60, 50:50, 100:0 об.% наносили нейтральный красный и глутаровый альдегид.

Методом циклической вольтамперометрии исследовали константу скорости взаимодействия редокс-активных полимеров с ферментом глюкозооксидазой. Для этого была применена модель Николсона и Шайна [4], которая учитывает изменение токов пиков при добавлении избытка субстрата на разных скоростях развертки (2-20 мВ/с) и часто используется для оценки эффективности взаимодействия глюкозооксидазы с медиатором:

$$\frac{I_k}{I_d} = \sqrt{\frac{k_{\text{взаим}} [E] RT}{nFv}} \quad (1)$$

где I_k – предельный ток в присутствии субстрата (А), I_d – предельный ток в отсутствие субстрата (А), $k_{\text{взаим}}$ – константа скорости взаимодействия медиатора и биоматериала, л/(моль·с), $[E]$ – концентрация фермента (мг/л), R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)); T – температура (К); n – число электронов; F – число Фарадея (Кл/моль); v – скорость развертки (В/с).

Сигнал регистрировали с помощью печатного графитового электрода. Во время измерения электрод погружен в кювету с натрий-калиевым фосфатным буфером рН=6,8. В таблице 1 приведены константы скорости взаимодействия между редокс-активным полимером и ферментом глюкозооксидазой.

Таблица 1. Константа скорости взаимодействия редокс-активных полимеров на основе АПТЭС и ТЭОС и ковалентно связанного медиатора нейтрального красного.

Содержание АПТЭС в матрице, об. %	$k_{\text{вз}}$, л/(моль·с), 10^{-3}
10	1,47±0,07
15	29±1
20	60±3
25	1,29±0,06
30	2±0,1
40	9±0,5
50	1,2±0,06
100	11,5±0,6

Согласно данным в таблице 1, наиболее эффективный электроперенос с фермента глюкозооксидазой на редокс-активный полимер осуществляется при соотношениях 15:75 и 20:80 об.% АПТЭС:ТЭОС, вероятно потому, что эти соотношения обеспечивают достаточную близость молекул медиатора к активному центру фермента, что будет доказано в дальнейшем.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, РНФ № 22-23-20129, <https://rscf.ru/project/22-23-20129> и поддержки правительства Тульской области.

Литература

1. Fritea L. et al. Metal nanoparticles and carbon-based nanomaterials for improved performances of electrochemical (Bio) sensors with biomedical applications // Materials (Basel).

MDPI, 2021. Vol 14, № 21. Bl 6319.

2. Dalkiran B., Brett C.M.A. Polyphenazine and polytriphenylmethane redox polymer/nanomaterial-based electrochemical sensors and biosensors: a review // *Microchim. Acta*. *Microchimica Acta*, 2021. Vol 188, № 5.

3. Lavrova D.G. et al. Impact of hydrophilic polymers in organosilica matrices on structure, stability, and biocatalytic activity of immobilized methylotrophic yeast used as biofilter bed // *Enzyme Microb. Technol.* Elsevier Inc., 2021. Vol 150, № July. Bl 109879.

4. Nicholson R.S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. // *Anal. Chem.* ACS Publications, 1964. Vol 36, № 4. Bl 706–723.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И МЕДИАТОРА НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО КАК МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМЕНТНЫХ БИОСЕНСОРОВ

К.Д. Чайка, Л.С. Кузнецова, В.А. Арляпов
Тульский Государственный Университет, г. Тула
E-mail: krichtina578@gmail.com

В данной работе редокс-активные полимеры используются для иммобилизации фермента глюкозооксидазы в конструкции биосенсоров для определения глюкозы. Интересным материалом для формирования редокс-полимеров являются кремнийорганические матрицы, полученные золь-гель методом [1]. Для формирования кремнийорганических матриц использовали прекурсоры (3-амино)пропилтриэтоксисилан (АПТЭС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые участвовали в реакциях гидролиза и поликонденсации с образованием органосиликатной оболочки. Кремнийорганические матрицы успешно применяются в ферментных биосенсорах. Структуры редокс-активных полимеров на основе кремнийорганических матриц изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Среди доступных в настоящее время методов электронной микроскопии методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) совершенно уникальны, поскольку они позволяют исследовать различные образцы на наноуровне [2].

Для формирования кремнийорганической матрицы смешивали АПТЭС с ТЭОС, поливиниловый спирт, глюкозооксидазу, NaF. Полученную смесь перемешивали и затем отбирали 3 мкл смеси и наносили на рабочую поверхность графитового печатного электрода. Оставляли на 5 минут для стабилизации структуры матрицы. Далее наносили медиатор нейтральный красный и глутаровый альдегид, электроды оставляли до полного высыхания. Перед первым использованием промывали электроды в фосфатном буферном растворе до исчезновения окраски. Кремнийорганическая матрица должна быть сформирована таким образом, чтобы размер ее пор обеспечивал высокую активность иммобилизованного фермента и эффективный перенос электронов с фермента через матрицу на электрод. Для определения наиболее эффективного состава кремнийорганической матрицы была сформирована серия гибридных композитных материалов. В соответствии с исследованием [1], где наиболее эффективным было соотношение АПТЭС:ТЭОС=20:80 для исследования выбраны соотношения прекурсоров АПТЭС:ТЭОС=15:85, 20:80, 50:50, 100:0 об. % .

Для оптимизации аналитических измерений был использован целевой подход [3]. Для проведения измерений образцы были закреплены графитовой клейкой лентой. Заготовки с нанесенными образцами были покрыты слоем металла из сплава золото/палладий (60/40) методом магнетронного распыления, как описано в [4]. Наблюдения проводились с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8000 (FE-SEM). Изображения были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и на рабочем расстоянии 8–10 мм. Морфология образцов была изучена с учетом возможного влияния металлического покрытия на поверхность [4].

На рис. 1 показаны СЭМ-фотографии поверхности кремнийорганических матриц с различным соотношением прекурсоров. Как видно из рисунка, при низких содержаниях АПТЭС образуются матрицы с характерной фрактальной структурой, равномерной по всей поверхности матрицы (рис. 1 а, б). С увеличением доли АПТЭС (рис. 1 в) наблюдается нарушение фрактальной структуры с преобразованием ее в складчатую (рис. 1 г).

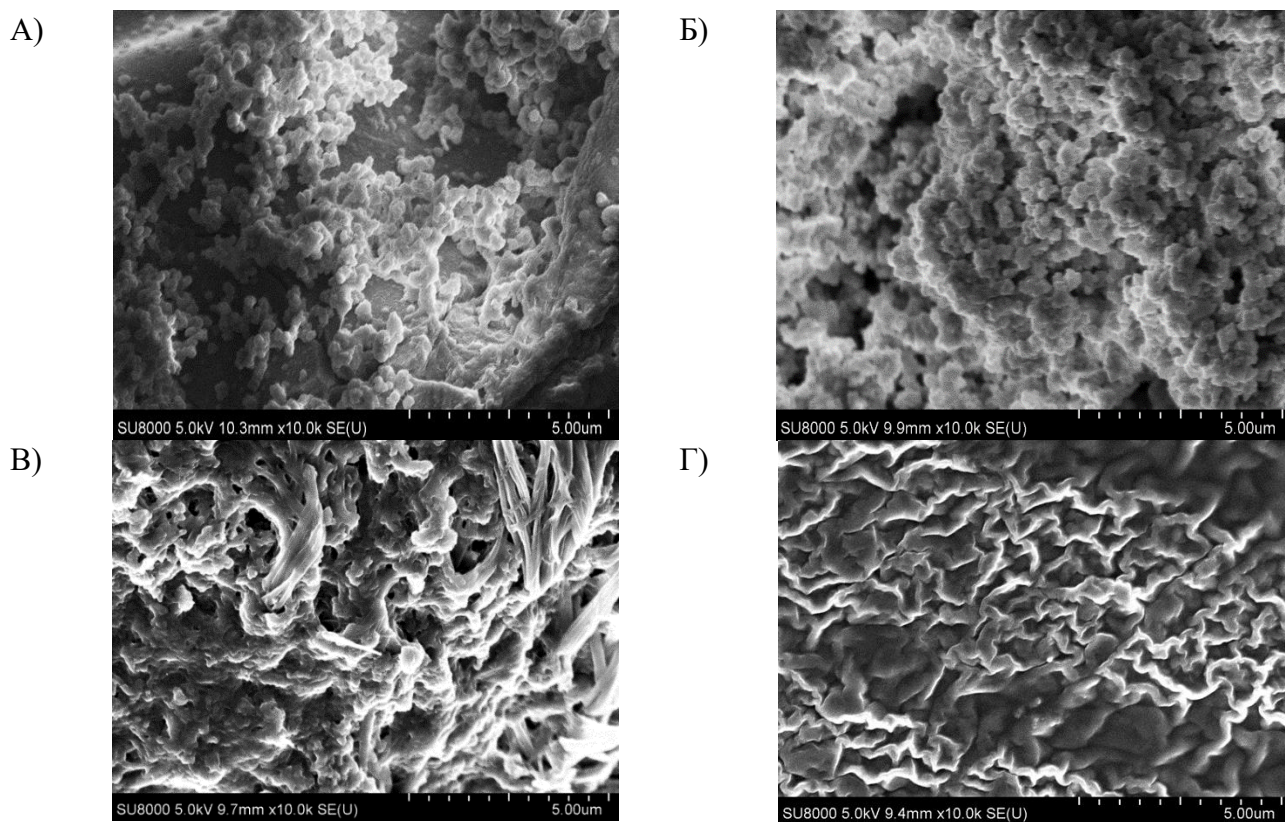


Рис. 1. СЭМ-фотографии кремнийорганических матриц с соотношением прекурсоров АПТЭС: ТЭОС А) 15:85, Б) 20:80, В) 50:50, Г) 100: 0 об. % .

Такая складчатая структура, предположительно, может оказаться неэффективной для иммобилизации фермента ввиду отсутствия пор. Фрактальная же структура, полученная в условиях основного катализа, имеет поры, в которые может проникать фермент и при этом удерживаться в матрице. Таким образом, было определено эффективное соотношение прекурсоров в составе кремнийорганической матрицы АПТЭС: ТЭОС = 15:85 и 20:80 об. % . Будут проводиться дальнейшие исследования по изучению структуры и свойств матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме «Синтез целевых биологически активных ионных соединений и новых биокomпозитных материалов» (FEWG-2021-0011).

Литература

1. Hernández-González, A.C.; Téllez-Jurado, L.; Rodríguez-Lorenzo, L.M. Preparation of covalently bonded silica-alginate hybrid hydrogels by SCHIFF base and sol-gel reactions. *Carbohydr. Polym.* 2021, 267. 10.1016/j.carbpol.2021.118186.
2. Sun T. et al. *Advanced scanning electron microscopy and microanalysis: Applications to nanomaterials.* – 2022.
3. Perchikov, R.N.; Provotorova, D. V; Kharkova, A.S.; Arlyapov, V.A.; Medvedeva, A.S.; Machulin, A. V; Filonov, A.E.; Reshetilov, A.N. Bioanalytical System for Determining the Phenol Index Based on *Pseudomonas putida* BS394 (pBS216) Bacteria Immobilized in a Redox-Active

Biocompatible Composite Polymer “Bovine Serum Albumin–Ferrocene–Carbon Nanotubes”. *Polymers* (Basel). 2022, 14, 5366.

4. Dalkiran, B.; Brett, C.M.A. Polyphenazine and polytriphenylmethane redox polymer/nanomaterial–based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Microchim. Acta* 2021, 188. 10.1007/s00604-021-04821-1.

КОНТРОЛЬ ДЕЗАКТИВИРУЕМОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АЭС

В.Н. Епимахов

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор

E-mail: evn@niti.ru

Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным лакокрасочным покрытиям (ЛКП), применяемым для защиты от коррозии оборудования и сооружений в атомной энергетике и промышленности являются такие их эксплуатационные свойства как дезактивируемость. В последние годы в России появилось множество различных лакокрасочных материалов (ЛКМ) предприятий малого и среднего бизнеса, часто под одними и теми же обозначениями, но иногда значительно отличающихся по своим физико-химическим, технологическим и эксплуатационным свойствам. В связи с этим большое значение имеют радиохимические исследования защитных покрытий на основе ЛКМ.

В НИТИ длительное время проводятся работы по контролю дезактивируемости, эпоксидных и органосиликатных эмалей. Исследования, проводимые на модельных растворах и реальных технологических средах ЯЭУ, показывают о необходимости корректировки нормативной документации (ГОСТ Р 51102-97 и ГОСТ Р 53371-2009) с целью использования радиоизотопов, наиболее приближенных к реальным условиям эксплуатации ЛКМ. Например, целесообразно заменить ^{144}Ce , используемый при исследовании дезактивируемости на ^{152}Eu . Оба радиоизотопа трехвалентны, входят в группу редкоземельных элементов и обладают, следовательно, одинаковыми химическими свойствами. Для изучения дезактивируемости они являются взаимозаменяемыми. При использовании ^{152}Eu повышается точность определения коэффициентов дезактивации по радиометрическим характеристикам. ^{152}Eu является более подходящим радиоэлементом, так как у него период полураспада в 17,5 раза больше, чем у ^{144}Ce (^{144}Ce $T_{1/2}=284$ дня, а у ^{152}Eu $T_{1/2}=13,6$ года). При гамма-спектрометрических измерениях важным фактором является энергия излучения и выход гамма-квантов. Основная энергия гамма-излучения у ^{144}Ce составляет 133 кэВ с выходом 11%, а ^{152}Eu характеризуется энергиями гамма-излучения в более жесткой области спектра: 344 кэВ (0,26%), 779 кэВ (12,7%), 964 кэВ (14,4%), 1112 кэВ (13%) и 1408 кэВ (20,7%). Поэтому и по этим характеристикам предпочтение необходимо отдать ^{152}Eu . Следует отметить, что в препаратах ^{144}Ce примесными радиоизотопами являются ^{152}Eu и ^{154}Eu и, зачастую, эти изотопы определяют радиоактивность препаратов через небольшой период эксплуатации. Ещё более важным аргументом использования ^{152}Eu для исследования дезактивируемости ЛКП является тот факт, что при эксплуатации ЯЭУ в большем количестве образуются радиоизотопы европия, чем церия, который используется в качестве поглощающего нейтроны элемента. Так как ЛКП изготавливаются для применения на объектах ядерной энергетике, то целесообразнее было бы испытывать их к действию радионуклидов европия. Кроме того, препараты церия во много раз дороже европия, а последнее время и не выпускаются.

Немаловажное значение должно отводиться и дезактивирующим рецептурам, используемым в реальных условиях эксплуатации помещений и оборудования ЯЭУ. В результате проведенных исследований были выявлены некоторые закономерности, которые позволяют изменить подход к дезактивации полимерных материалов, а именно к использованию «мягких» рецептур со значительно меньшими концентрациями ингредиентов, входящих в их состав.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОРГАНОСИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ОС 51-03 РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Л.Н. Красильникова, В.А. Алексеев, О.А. Шилова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, СПб, наб. Макарова 2,
199034 Россия

E-mail: faber.41@mail.ru

Одним из ключевых свойств покрытий из органосиликатной композиции (ОСК) ОС 51-03 является термостойкость, благодаря которому этот материал нашел широкое применение для создания покрытий оборудования АЭС. На российском рынке работают несколько компаний, которые производят и реализуют ОСК под маркой ОС 51-03. В данной работе представлены результаты исследования образцов покрытий из композиций ОС 51-03 холодного и горячего отверждения от разных производителей, включая две композиции коммерческих производителей (ОСК-1 и ОСК-2) и композицию, разработанную и изготовленную в ИХС РАН (ОСК-ИХС). Для оценки термостойкости сравнивались свойства покрытий до и после термообработки (Т/О). Для проведения исследования был выбран режим Т/О, включавший нагрев со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. до 300°C и выдержку при этой температуре в течение 5 часов. В ходе исследований были получены следующие результаты.

1. В результате Т/О происходит изменение цвета покрытий из коммерческих композиций, как холодного, так и горячего отверждения. Покрытия из ОСК-1 изменили цвет с исходного светло-зеленого на светло-серый, на покрытиях из ОСК-2, исходно темно-зеленого цвета, появился темный налет, вследствие чего покрытия приобрели “болотный” цвет. При этом покрытия из ОСК-ИХС сохранили свой исходный светло-зеленый цвет – после Т/О наблюдалось лишь незначительное изменение блеска покрытия.

2. Изменения константы твердости покрытий (H) методом маятника Персоза свидетельствуют о значительном ($\sim 40\%$) уменьшении твердости покрытий ОСК-1 и ОСК-2 после термообработки. В результате H до/после Т/О для обеих коммерческих композиций составляло 0.28/0.18. При этом Т/О сравнительно слабо влияет на твердость покрытия из ОСК-ИХС – константа H уменьшается в пределах 10% , $H=0.39/0.35$.

3. После Т/О прочность на истирание покрытий из коммерческих ОСК существенно уступает покрытию из ОСК-ИХС. В частности, в отличие от покрытий из ОСК-ИХС, покрытия из ОСК-1 и ОСК-2 легко удаляются (например, щеткой), причем это сопровождается появлением в воздухе пылевой взвеси, что свидетельствует о разложении связующего компонента – фактически после Т/О материал покрытия состоит из слабо скрепленных друг с другом мелких частиц и легко разрушается при сравнительно слабом механическом воздействии.

Приведенные выше результаты указывают на отличие состава исследованных ОСК-1 и ОСК-2 от ОСК-ИХС. При этом в исходном состоянии (до Т/О) покрытия из ОСК-1 и ОСК-2 не уступают по своим свойствам покрытиям из ОСК-ИХСР, а в чем-то могут их превосходить – в частности, иметь лучшую адгезию, видимо, благодаря соответствующим добавкам. Однако изменения в составе композиции, которые способствуют улучшению некоторых физико-механических характеристик покрытий в исходном состоянии или обеспечивают снижение стоимости композиций, делают покрытие не термостойким, о чем убедительно свидетельствуют результаты данного исследования.

Таким образом, использование для защиты оборудования АЭС коммерческих органосиликатных композиций одной марки ОС 51-03, но отличающихся по составу от рецептуры разработчика, сопряжено с рисками, обусловленными недостаточной термостойкостью и радиационной стойкостью получаемых покрытий. Назрела необходимость расширения ряда марок ОСК для получения покрытий, эксплуатирующихся при разных температурных режимах ($60, 150, 250, 300$ и 350°C).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ BaO-Al₂O₃-SiO₂

Е.А. Балабанова, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, И.Г. Полякова
*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*
E-mail: balabanova.e.a@yandex.ru

В данной работе методом ТФС получены образцы в системе BaO-Al₂O₃-SiO₂. Идентификация фаз проводилась с помощью РФА. Определены физико-химические свойства полученных композиций: температура плавления, плотность, модуль Юнга. Результаты исследований показали, что изменения химического состава композиций в системе BaO-Al₂O₃-SiO₂ оказывает значительное влияние на физико-химические свойства полученных материалов и их технологические свойства. Установление связи «состав - свойства» позволит прогнозировать характеристики материалов на основе данной системы, в процессе масштабирования технологии.

В последние годы объекты, на основе системы BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS) привлекают все большее внимание как потенциальные материалы для стеклокерамики и керамики с высокой термической стабильностью и механической прочностью. Одним из наиболее перспективных характеристик материалов системы BAS является получение на ее основе стеклокристаллических материалов, которые сочетают в себе лучшие свойства стекла и кристаллических материалов. Данные материалы обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью и химической инертностью, что делает их привлекательными для использования в высокотехнологических приложениях.

Материалы на основе системы BAS также могут быть использованы для создания керамических покрытий, обладающих высокой механической прочностью и химической инертностью. Эти материалы могут использоваться в качестве защитных покрытий на металлических поверхностях, как антикоррозионные покрытия и покрытия с высокой стойкостью к износу.

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС) в системе BAS было синтезировано 15 образцов, часть составов которых лежало на секущей, проходящей через соединение Al₆Si₂O₁₃ (муллит), остальные составы (№ 10-14) соответствовали стехиометрии, отвечающей тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах, взятых по соотношениям BaO:Al₂O₃:SiO₂: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2, согласно фазовых диаграмм систем BaO-Al₂O₃-SiO₂ [1, 2]. Химический состав синтезированных образцов (по синтезу) представлен в таблице. В качестве исходных реагентов использовали BaCO₃, Al₂O₃ и SiO₂ марок «чда». Для гомогенизации навеска с исходными реактивами перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 30 минут со скоростью 350 об/минуту и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 тонны. Спрессованные образцы обжигались в муфельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1250 °С в течение 12 часов. Идентификация кристаллических фаз синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Данные РФА (см.табл.) свидетельствуют об образовании в синтезированных образцах кристаллических фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной в работе [1].

Для исследования физико-химических и механических характеристик синтезированные образцы повторно измельчались в агатовой ступке до тонкости зерен порядка 60-80 мкм, и спрессовывались в виде параллелепипедов 2*4*10 мм, массой 0,5-0,7 гр в зависимости от плотности образца, далее обжигались при температуре 650 °С течение 2 часов.

Таблица. Химический и фазовый состав образцов в системе ВАС.

N	Содержание оксидов по синтезу мол %			Фазовый состав (основные фазы)
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
0	-	60	40	Al ₂ O ₃ ; SiO ₂
1	10	54	36	Al ₂ O ₃ ; BaAl ₂ Si ₂ O ₈
2	20	48	32	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
3	30	42	28	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ ; BaAl ₂ O ₄ ;
4	40	36	24	BaAl ₂ SiO ₆ ; BaAl ₂ O ₄ ;
5	50	30	20	BaAl ₂ SiO ₆ ; BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₂ SiO ₄
6	60	24	16	BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₂ SiO ₄
7	70	18	12	BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₂ SiO ₄
8	80	12	8	Ba ₂ SiO ₄
9	90	6	4	BaO ₂
10	25	25	50	BaAl ₂ O ₄ ; BaAl ₂ Si ₂ O ₈
11	35.3	52.93	11.77	BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₃ SiO ₅
12	50	25	25	BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₃ SiO ₅
13	33,3	33.3	33,34	BaAl ₂ O ₄ ; BaAl ₂ Si ₂ O ₈
14	37.5	37.5	25	BaAl ₂ O ₄ ; Ba ₃ SiO ₅

Плотность синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 25 °С. Точность определения составляла ± 0,001 г/см³.

Определение упругих характеристик исследуемых образцов проводилось акустическим методом с помощью измерителя частот собственных колебаний «Звук-130». Относительная погрешность прибора 3% [4].

Для установления температур плавления синтезированных образцов изучаемой системы, использовали высокотемпературный микроскоп (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [5].

В ходе работы были получены следующие физико-химические характеристики синтезированных образцов: значения плотности варьировались от 2.875 до 4.542 г/см³, температура плавления лежала в интервале температур 1500-1927 °С, значения модуля Юнга находились в интервале от 58-154 ГПа.

Таким образом, на основе полученных результатов, можно сделать вывод, что материалы на основе системы BaO-Al₂O₃-SiO₂ являются перспективными, поскольку обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью и химической инертностью. Эти свойства делают материалы на ее основе привлекательными для использования в различных промышленных приложениях, таких как электроника, оптика и медицинская техника.

Литература

1. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the BaO–Al₂O₃–SiO₂ system (review). // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60. N 1–2. P. 43–46.
2. Dear P.S., Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO-Al₂O₃-SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1957. 50 N 11, pp. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.
3. T.K. Jondo, R. Abraham, M.T. Cohen-Adad, J.L. Jorda, The BaO-TiO_{1.5} system, J. Alloys Compd. 186 (1992) 347-359.
4. ТУ 4276-001-31038427–2004. Измеритель частот собственных колебаний «Звук-130». Технические условия. — Введен 2004. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 5 с.
5. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. Высокотемпературный микроскоп Вестник АН СССР. 1962. № 3 с. 46–48.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *КОМОГАТАЕИВАСТЕР РНАЕТИСУС* (ЦКР) [ВКПМ В-13015] С
ДВУОКИСЬЮ КРЕМНИЯ (SiO₂) РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**
М.Ю. Батлущкая¹, А.В. Мигунова¹, Л.А. Земнухова², Н.Н. Сапрыкина³, С.В. Кононова³,
Д.П. Романов⁴, В.В. Клечковская⁵, А.К. Хрипунов³

¹Санкт-Петербургский государственный университет, 199178,
Санкт-Петербург, 16 линия В.О., д. 29

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток

³Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, 31

⁴Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034,

Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

⁵Институт кристаллографии и фотоники РАН, Москва

E-mail: st092163@student.spbu.ru

Необходимость изучения композиционных материалов на основе бактериальной целлюлозы ЦКР и SiO₂ растительного происхождения связана с перспективой их практического использования в медицине и технике. Особенно, если учесть необычайно высокие структурные характеристики ЦКР, а также уникальную возможность использовать отходы зерновых культур (риса, ржи, овса и проч.) для производства чистой целлюлозы [2-5].

Материалы

1. Для приготовления композиционного материала была использована бактериальная целлюлоза ЦКР, синтезированная по известной методике ВКПМ В-13015 [1]. От питательной среды ЦКР освобождалась многократным кипячением в 0.5% растворе NaOH и тщательной промывкой в дистиллированной воде до нейтральной реакции.

2. Перед приготовлением композиционного материала промытые пленки ЦКР подвергались дезинтеграции в течение 15 мин. при 15000 оборотах / мин. профессиональным блендером JTC Omni Blend ITM -767A для получения суспензии.

3. В полученную суспензию ЦКР вводился необходимый препарат SiO₂ в количестве 0,5% относительно массы целлюлозы и в течение 10 мин. подвергался обработке мощным лабораторным встряхиванием.

4. Необходимая для последующего анализа плёнка, содержащая частицы SiO₂, готовилась удалением воды из суспензии в пришлифованном кольце на стекле постепенным нагреванием до 150°C в течение 60-90 мин.

5. Исходные порошки SiO₂ и полученные композитные пленки исследовались методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН-3М и сканирующей электронной микроскопией (SEM). SEM проводилось на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 55VP фирмы ZEISS (Германия). Для обеспечения электропроводящих свойств плёнок и порошков образцы предварительно напыляли платиной (Pt) методом катодного распыления (15-20 нм) на установке Quorum 150.

6. Сравнительный анализ композиционных материалов на основе ЦКР и растительных порошков SiO₂ проводился со стандартным порошком SiO₂, полученным от китайской фирмы.

Исходный порошок SiO₂ представляют собой аморфно-кристаллические образования SiO₂ и H₂O с размерами кристаллитов от 1.8 нм до 2.1 нм. Введение 0.5 вес.% SiO₂ в суспензию ЦКР не меняет морфологию исходной целлюлозы (Рис. 1). В ходе исследования образцы пленок чистой бактериальной целлюлозы, композиционного материала целлюлозных пленок с 0.5% содержанием растительной SiO₂ и исходный порошок растительной SiO₂ были подвергнуты рентгеновскому анализу (Рис. 2). Введение 0.5% растительной SiO₂ и H₂O активизирует кристалличность структуры бактериальной целлюлозы в исследуемом композиционном материале.

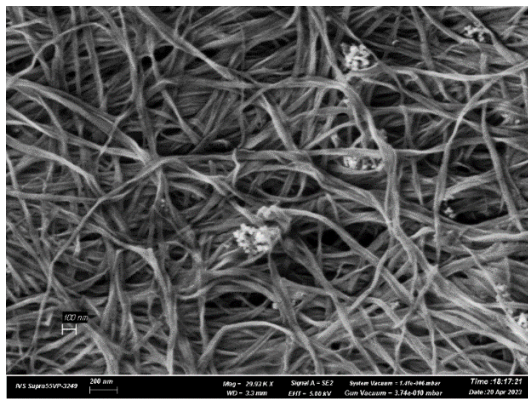


Рис. 1. Бактериальная целлюлоза с 0.5% SiO₂ при увеличении x 30 000.

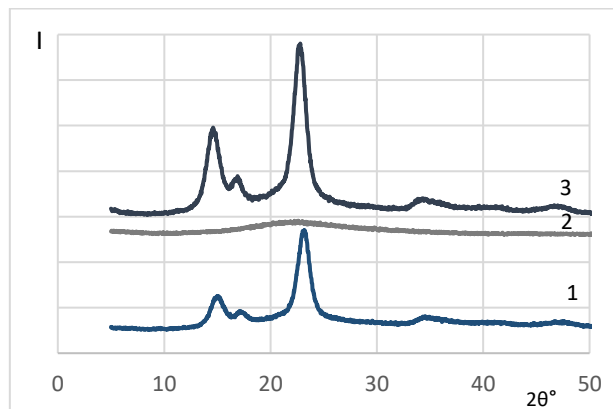


Рис. 2. 1 - БЦ чистая, 2 - образец порошка SiO₂, 3 - БЦ с добавлением 0.5% SiO₂.

Общее заключение

Результаты анализа электронной сканирующей микроскопии, представленные на Рис. 1, демонстрируют, что частицы растительной SiO₂ равномерно распределяются в наногель-пленке ЦКР в виде небольших агломератов размером от 100 до 1000 нм. При этом существенных изменений в морфологии композиционного материала в виде высушенных суспензий целлюлозных пленок с 0.5% содержанием растительной SiO₂, а также образцов бактериальной целлюлозы без добавления порошка SiO₂ не наблюдается, что указывает на отсутствие взаимодействий между компонентами. Однако, результаты рентгеновского анализа указывают на активацию кристалличности БЦ.

Литература

1. V.A. Petrova, I.V. Gofman, N.V. Dubashinskaya, A.S. Golovkin, A.I. Mishanin, M. Ivan'kova, D.P. Romanov, A.K. Khripunov, E.N. Vlasova, et al. Chitosan composites with bacterial cellulose nanofibers doped with nanosized cerium oxide: characterization and cytocompatibility evaluation // *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 5415, <https://doi.org/10.3390/ijms24065415>.
2. А.В. Пиневиц, Е.В. Коженкова, С.Г. Аверина Биопленки и другие прокариотные консорциумы. Санкт-Петербург, Химиздат, 2018.
3. V.V. Klechkovskaya, Yu.G. Baklagina, N.D. Stepina, A.K. Khripunov et al. // *Crystallogr. Rep.*, 48, 755, 2003.
4. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 1. С. 82-89.
5. Земнухова Л.А., Николенко Ю.М. Исследование рисовой шелухи и продуктов её переработки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журнал общей химии* 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 602-608.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ / ДИОКСИД КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, Н.Е. Дробышевская, О.В. Давыдова
 Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого
 Республика Беларусь, г. Гомель, 246746, пр-т Октября, 48
 E-mail: boiko@gstu.by

В настоящее время большое внимание в научном сообществе уделяется созданию покрытий нового поколения – композиционных органо-неорганических пленок для защиты изделий из металлов, пластиков, пористых материалов.

Наиболее перспективными являются покрытия на основе двухкомпонентных кремнийорганических композиций (гибридные системы). Композиционные покрытия

поливиниловый спирт / диоксид кремния были получены золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) как прекурсора диоксида кремния, с аммиаком в качестве гидролизующего агента. Этот процесс включает в себя растворение поливинилового спирта (ПВС) в горячей дистиллированной воде, добавление ПАВ - Твин-80, аммиачного раствора и введение по каплям ТЭОС.

При интенсивном перемешивании в стакане образуется стабильная суспензия, содержащая частицы SiO_2 . Остужаем стакан с суспензией и наносим покрытия методом полива на подложки из полистирола, полиэтилена и стекла. Далее переносим образцы с нанесенными покрытиями в сушильный шкаф СНОЛ и подвергаем термической обработке в воздушной атмосфере при температуре 60°C в течение 6 часов.

Из рассмотрения картины сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-изображение) поверхности полученных образцов (рис. 1) можно видеть, что покрытие представляет собой прозрачную пленочную матрицу, в которой формируется сетка из микроразмерных частиц диоксида кремния, что подтверждается рентгеноскопическим методом.

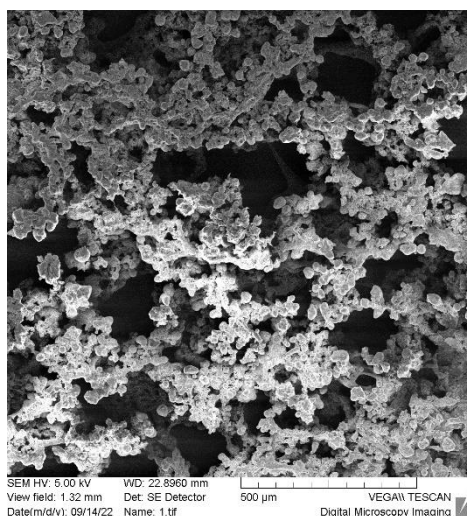


Рис. 1. Микроструктура композиционного покрытия ПВС/ SiO_2 .

Полученные композиционные покрытия могут применяться для защиты металлических поверхностей, пластиковых изделий, в том числе в качестве съемных покрытий, биоразлагаемых в природных условиях после использования.

**ПРОТИВООБРАСТАТЕЛЬНЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ПОКРЫТИЯ,
СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК АЛЬГИНАТ
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРАЗИНОМ, И
КОМПЛЕКСЫ Mn(II) И Zn(II) С ФАРМАКОФОРНЫМИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ**

И.Б. Глебова¹, В.Н. Демидов¹, М.И. Орлова², К.А. Краснов³, О.А. Шилова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский научный центр РАН, Санкт-Петербург, Россия*

³*Научно-клинический центр токсикологии имени академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: iraglebova@mail.ru

Известно, что при формировании противообрастательных покрытий важными эксплуатационными требованиями к ним являются биостойкость, биоцидная активность по отношению к обрастателям (целевая эффективность) и низкая способность их передачи по трофической цепи и воздействия на непрофильные группы живых организмов (экологичность). Важным фактором является также оценка наличия биоцидного или биостатического эффекта получаемых покрытий на обрастателей по результатам дополнительного теста. Биоцидный

эффект характеризуется тотальной или существенной утратой подвижности подопытными организмами по окончании основного теста. Если после снятия воздействия тестируемого вещества часть организмов восстанавливала частично или полностью свою подвижность (активность), то достигнутый эффект интерпретировался как биостатический для этой части организмов, наличие которого говорит об экологичности покрытия.

С учетом этих аспектов нами были созданы покрытия на основе виниловой матрицы [1], содержащие в качестве биоцидных добавок альгинат полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином, и комплексы Mn(II) и Zn(II) с такими фармакофорными лигандами как 1,10-фенантролин и его производные 1,10-фенантроцианины. Покрытие без добавок само обладает некоторой противообрастательной активностью, но биоцидные добавки значительно усиливают ее.

Альгинат полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином, с высокой антимикробной активностью широкого спектра действия был разработан в Научно-клиническом центре токсикологии имени академика С.Н. Голикова Федерального медико-биологического агентства К.А. Красновым [2] и применен для медицинских целей [3]. Мы впервые использовали его в качестве биоцида в составе противообрастательных покрытий. В химическом отношении это соединение отличается от других полигуанидинов тем, что часть гуанидиновых звеньев в его составе заменена на аминогуанидиновые. Нестереорегулярный гуанидиновый полимер состоит на 90 % из звеньев $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$ и примерно 10 % звеньев модифицированы гидразином, то есть содержат аминогуанидиновую группу $-\text{NH}-\text{C}(=\text{NNH}_2)\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-$. По уровню биоцидной активности альгинат полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином, на порядок превосходит широко используемые полигуанидиновые антисептики, такие как полигексаметиленгуанидин и его аналоги.

В антиобрастательных покрытиях в качестве биоцидных добавок использованы также мооядерные комплексы Mn(II) и Zn(II) $[\text{M}(\text{phen})_3](\text{OAc})_2$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) с фармакофорным лигандом 1,10-фенантролином (phen) и наноразмерные биядерные соединения Zn(II), а также новые комплексы Mn(II) $[(\text{phen})_2\text{M}(\text{PC})\text{M}(\text{phen})_2](\text{OAc})_4$ с мостиковыми хромофорными фармакофорными 1,10-фенантроцианиновыми лигандами PC (*дигидро-би-1,10-фенантролинами*). Мооядерные 1,10-фенантролиновые комплексы были синтезированы по реакциям замещения лигандов в растворах соответствующих ацетатов $\text{M}(\text{OAc})_2$ под действием 1,10-фенантролина. Сложные хромофорные наноразмерные биядерные соединения были получены в расплавах из мооядерных комплексов, согласно ранее разработанной методологии СН-функционализации N-гетероаренов, по реакциям металл-ассистированного негидрогеноативного $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}$ -сочетания координированных 1,10-фенантролинов [4]. Для этих соединений было установлено их сильное антимикробное и фунгистатическое действие. При чем максимальная фунгистатическая активность характерна для мооядерного 1,10-фенантролинового комплекса Mn(II).

По методике, разработанной в Санкт-Петербургском научном центре РАН, было осуществлено двухступенчатое экспресс-тестирование, лабораторное – оценка токсичности (основной тест) и наличие биоцидного или биостатического эффекта (дополнительный тест) и полевое подтверждение активности покрытия во времени.

Протестированные образцы помещены на экспозицию в водоёме-охладителе Калининской атомной станции в районе НСППВ (насосная станция противопожарной воды) и находятся там под периодическим контролем уже почти 1 год. В режиме мониторинга ведутся наблюдения за фоновыми показателями для сообщества зоопланктона и основных параметров окружающей среды. Все системы показали высокую активность. Наиболее активна (95) система с альгинатом полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином, и комплексом Mn(II), хотя покрытие с комплексом Zn(II) также обладает высокой активностью. Все системы обладают биостатическим эффектом. Полевые испытания в течении года показали очень высокий результат – незначительное обрастание.

Таким образом, получены экологически чистые противообрастательные виниловые покрытия, содержащие в качестве биоцидных добавок альгинат полигексаметиленгуанидина, модифицированного гидразином, и комплексы Mn(II) и Zn(II) с фармакофорными п-

гетероциклическими лигандами. Они обладают высокой активностью и биостатическим эффектом.

Литература

1. Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я. Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от биообрастателей. Пат. RU 2 606 777. 10.01.2017 Бюл. № 1.
2. Тец В.В., Тец Г.В., Краснов К.А. Способ получения биоцидного полигуанидина и биоцидный полигуанидин. Пат. RU 2422137 С1, 27.06.2011. Бюл. № 18. Заявка № 2009137333/15 от 08.10.2009.
3. Г.В. Тец, В.В. Тец. Антибактериальный антисептик в стационарах для лечения заболеваний дыхательной системы. // Практическая пульмонология. – 2014. – № 3. – С 26-28.
4. Демидов В.Н. Электрон-избыточные 1,10-фенантроцианиновые комплексы d-элементов: закономерности образования, спектральные свойства, структурно-термодинамическое подобие. Автореф. дисс. д.хим.н., СПб, СПб ГТИ (ТУ), 2010.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

А.Н. Грязнов¹, Д.С. Слесарев¹, В.С. Долматов²

¹Мурманский государственный технический университет, Апатитский филиал,
184209, Апатиты, ул. Ферсмана 50а

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
«ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук»,
184209, Апатиты, Академгородок 26а

E-mail: v.dolmatov@ksc.ru

Композитные материалы на основе карбидов тугоплавких металлов представляют значительный интерес в различных сферах их применения. Они обладают уникальными характеристиками, такими как высокая твердость, каталитическая активность [1, 2] и т.д. Они находят широкое применение в промышленности благодаря высокой коррозионной стойкости и устойчивости к окислению при повышенных температурах. Карбид хрома может быть получен различными методами, например, физическим осаждением из газовой фазы (PVD) – самым распространенным методом получения. Другие методы синтеза менее популярны, но также широко известны (электронно-лучевая наплавка, плазменно-дуговая сварка и т.д.). Они обладают как достоинствами, так и недостатками. Покрытия карбидов тугоплавких металлов, полученные электрохимическими методами в расплавленных солях, имеют ряд преимуществ: возможность получать равномерные покрытия на изделиях сложной формы, низкая пористость покрытий, высокая адгезия к подложке и пр.

Целью данной работы было установление оптимальных условий электрохимического синтеза карбида хрома в среде расплавленных солей на подложке из углеродных волокон марки Карбопон-В-22.

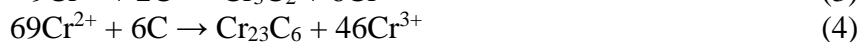
Для осаждения хрома на углеродную подложку был использован метод бестокового переноса в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащей добавку 20 мас. % CrCl₃, находящейся в контакте с металлическим хромом. Синтез карбидов хрома проводили при температуре 1123 К в течение 8-16 часов. Перед началом синтеза расплав выдерживался при заданной температуре в течение 1-2 часов. В таком расплаве протекает реакция взаимодействия металла с собственной солью [3]:



где равновесие нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации хрома в расплаве в 1,5 раза [4]. Таким образом, хром в расплаве присутствует главным образом в виде катионов Cr²⁺.

Механизм образования карбида хрома можно объяснить следующим образом: катионы

низшей степени окисления Cr^{2+} диффундируют к углеродному волокну и диспропорционируют на его поверхности с образованием карбида хрома [5]:



Движущей силой реакций (2), (3), (4) и (5) является энергия карбидообразования ΔG . Образующиеся катионы Cr^{3+} диффундируют к металлическому хрому и, вступая с ним во взаимодействие по реакции (1), вновь образуют катионы восстановленной формы Cr^{2+} . Таким образом, процесс переноса хрома на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл.

В системе хром–углерод существуют три карбида: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 . В литературе встречается упоминание о получении четвертого метастабильного Cr_3C , получаемого при сверхбыстром охлаждении.

В зависимости от условий бестокового синтеза в расплавленных солях были получены различные смеси карбидов хрома, что подтверждалось данными рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-6000).

Литература

1. Stulov Yu., Dolmatov V., Dubrovskiy A. and Kuznetsov S. Electrochemical synthesis of functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application // *Coatings*. 2023. V. 13. 352.
2. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Synthesis of Refractory Metal Carbides on Carbon Fibers in Molten Salts and Their Electrocatalytic Properties // *Journal of The Electrochemical Society*. 2021. V. 168. 122501.
3. Кузнецов С.А., Стангрит П.Т. Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлорида натрия, калия и лития // *Расплавы*. 1990. Т. 4. № 6. С. 100.
4. Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Покрытия углеродистых сталей карбидами хрома в солевых расплавах // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. №3. С. 426-432.
5. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуруп Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.

ГИДРОФОБНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АМИНОМ НАНОЧАСТИЦЫ SiO_2

Е.Н. Евдокимова^{1,2}, Ю.А. Кондратенко¹, Т.А. Кочина¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 190034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

E-mail: Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Для защиты от биообрастания в настоящее время разрабатываются различные гидрофобные покрытия. Одним из способов гидрофобизации поверхности является введение в состав покрытий добавок на основе модифицированных наночастиц SiO_2 . Благодаря наличию большого количества поверхностных гидроксильных групп, наночастицы диоксида кремния легко подвергаются химической модификации. В качестве модификаторов могут использоваться различные соединения с функциональными группами, например винилтриэтоксисилан [1], перфтороктилтриэтоксисилан [2], 3-аминопропилтриметоксисилан [3].

Целью настоящего исследования является создание гидрофобного покрытия на основе эпоксидной матрицы и модифицированных бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином

(БТМСПА) наночастиц SiO_2 .

На первом этапе были получены гидрофобные наночастицы SiO_2 -БТМСПА [4]. Синтез заключался во взаимодействии наночастиц SiO_2 и модификатора БТМСПА при массовом соотношении 1:3 согласно схеме, представленной на рисунке 1.

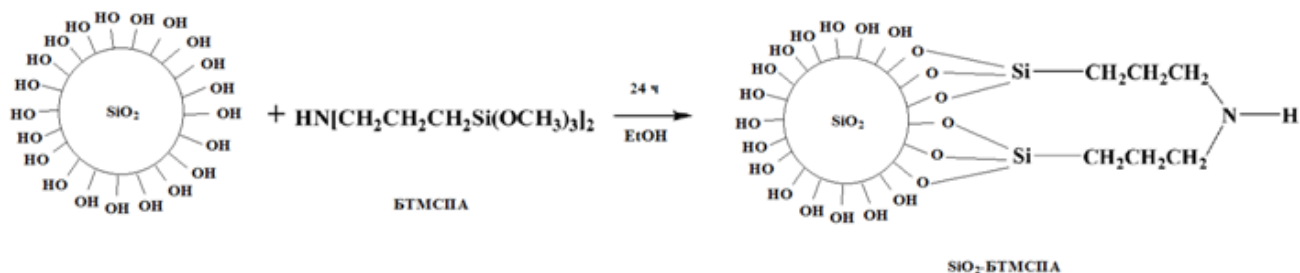


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц SiO_2 -БТМСПА.

Реакция проводилась в среде этанола при перемешивании в течение 24 часов. После окончания реакции модифицированные наночастицы отделяли от раствора, промывали EtOH и исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения модифицированных и немодифицированных наночастиц SiO_2 . После модификации наблюдается изменение морфологии частиц, формирование более плотной структуры по сравнению с исходными наночастицами SiO_2 .

На втором этапе модифицированные SiO_2 -БТМСПА наночастицы в количестве 20-40 масс. % были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы ST-3000 и гибридного связующего на основе эпоксидной смолы, модифицированной метилendioленилдиизоционатом и полидиметилсилоксановым каучуком. Отверждение составов на основе эпоксидной матрицы достигалось с использованием полиэфирамина Т-403 (40 мас. % в расчете на ST-3000) при комнатной температуре. Составы на основе гибридного связующего были отверждены изофорондиамином (28 мас. %, в расчете на гибридное связующее) при 80°C .

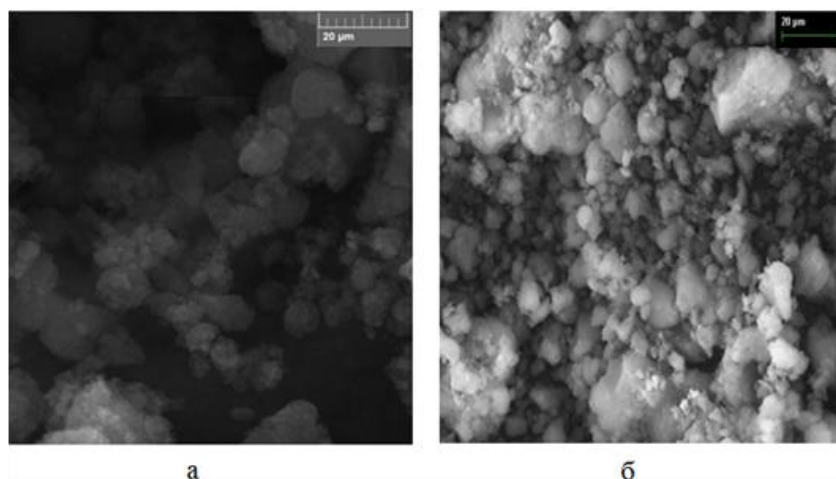


Рис. 2. СЭМ-изображения наночастиц SiO_2 : а – SiO_2 немодифицированный; б – SiO_2 -БТМСПА.

В настоящее время проводятся исследования физико-механических и антикоррозионных свойств разработанных составов защитных покрытий.

Литература

1. Synthesis and characterization of poly(vinylidene fluoride) membrane containing hydrophobic silica nanoparticles for CO_2 absorption from CO_2/N_2 using membrane contactor /

Ghaee A., Ghadimi A., Sadatnia B. [et. al] // Chemical Engineering Research and Design. 2017. № 120. P. 47-57.

2. Fabrication of superhydrophobic composite coating based on fluorosilicone resin and silica nanoparticles / Wang X., Li X., Lei Q. [et. al] // Royal Society Open Science. 2018. № 5. P. 180598.

3. Jung H., Moon D., Lee J. Quantitative analysis and efficient surface modification of silica nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2012. № 2012. P. 48.

4. Wahab M.A., Kim I., Ha C.S. Bridged amine-functionalized mesoporous organosilica materials from 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane and bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]amine // Journal of Solid State Chemistry. 2004. № 177. P. 3439-3447.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПРОЦЕССАХ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ю.К. Ежовский

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет). Московский пр., д.26, г.Санкт-Петербург, 190013*

E-mail: ezhovski1@mail.ru

Модель остовного строения твердых веществ [1] позволяет использовать принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) и основанную на нем систему корреляционного анализа [2] для установления взаимосвязи между реакционной способностью функциональных групп поверхности и строением остова. Это позволяет прогнозировать условия и направление поверхностных реакций при нанесении слоев.

Эффективную электроотрицательностью поверхностной группировки или даже всего остова как заместителя в соединении можно оценить по индуктивному эффекту, который характеризуется индуктивной константой (σ_i). Ее численное значение носит относительный характер, т.е. определяет воздействие данного заместителя относительно эталонного.

Учитывая, что силовая константа колебаний связана с электронным состоянием системы функциональной зависимостью, согласно принципу ЛСЭ, можно использовать соотношения между параметрами σ_i и спектральными характеристиками исследуемых соединений.

Наиболее удобным и достаточно корректным является оценка значений σ_i ИК-спектроскопической методикой по сдвигу полосы поглощения валентных колебаний связи Si-H ($\nu^{\text{Si-H}}$), хемосорбированных силанов. В качестве одного из заместителей в хемосорбированном силане может выступать группировка поверхностных атомов твердого тела. Тогда его индуктивное влияние можно охарактеризовать значением $\sigma_{i(T)}$ и определить из корреляционного соотношения:

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha (\sum \sigma_i + \sigma_{i(T)}) \quad (1)$$

где: ν_i , ν_0 – частоты валентных колебаний в данном соединении и в метил замещенном силане или силоксане; α – коэффициент пропорциональности, который отражает чувствительность реакционного центра к эффекту заместителя; σ_i – константы Тафта, характеризующие индуктивное влияние других заместителей на реакционный центр. В этом случае, индуктивный эффект остова ($\sigma_{i(T)}$) будет оценен по шкале индуктивных констант Тафта [3].

По серии хемосорбированных силанов на кремнеземе были найдены параметры корреляционного уравнения (1), которое для оксидного реакционного ряда имело вид:

$$\nu_i^{\text{SiH}} = 2064 + 19,21 (\sum \sigma_i + \sigma_{i(T)}) \quad (2)$$

Для твердых оксидов: BeO, TiO₂, SiO₂, и Al₂O₃, а также монокристаллов Si и GaAs были определены значения индуктивных констант $\sigma_{i(T)}$, по которым можно прогнозировать направление, условия и стехиометрию поверхностных реакций гидроксильных групп с

различными реагентами. [4, 5].

Литература

1. Алесковский В.Б. // *Журнал прикладной химии*. 1982. Т. 55. С. 725.
2. Пальм В.А. // *Основы количественной теории органических реакций*. Л.: Химия, 1977. 359 с.
3. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1971. Т. 3.
4. Ежовский Ю.К. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015, № 5. С.43.
5. Ежовский Ю.К. // *Неорганические материалы*. 2019, Т.55, № 2. С. 117.

МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ

А.А. Ковальчук

*Институт геологии – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук», 185910 г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11, Россия,
E-mail: kovalchuk_aa@krc.karelia.ru*

Широкое применение алюминиевых сплавов часто ограничивается их низкой твердостью и износостойкостью. Одним из путей улучшения требуемых свойств является модификация рабочей поверхности методом микродугового оксидирования (МДО), что позволяет получать многофункциональные керамические покрытия [1, 2]. Для улучшения физико-механических характеристик получаемых покрытий проводится поиск многофункциональных модификаторов на основе наночастиц углерода, способных увеличить толщину покрытия, повысить его твердость, износостойкость [3].

Наночастицы шунгитового углерода (ШУ), в отличие от синтетических наноуглеродных материалов, хорошо диспергируются в воде и в средах различной полярности. Благодаря дифильности наночастиц ШУ ожидается, что в электролитах для МДО они будут проявлять свойства, подобные поверхностно активным веществам.

Исследовались керамические покрытия на алюминиевых сплавах различных марок: АК9, Д16, АМг6. Оксидирование сплавов проводилась в анодно-катодном режиме на установке электрохимической микроплазменной обработки, разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси [3], в базовом силикатно-щелочном электролите (4 г/л Na_2SiO_3 , 2 г/л KOH) и модифицированном наночастицами ШУ в двух концентрациях (250 и 750 мг/л). Стабильные водные дисперсии наночастиц ШУ получали согласно [4].

Анализ взаимодействий структурных элементов ШУ в керамических покрытиях проводился методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и синхронного термического анализа. Спектры КР наночастиц ШУ в керамических покрытиях получены на дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Scientific) с лазером 532 нм - ND-YAG. Спектры снимали со спектральным разрешением 2 см^{-1} . Спектральные данные комбинационного рассеяния были определены с использованием программного обеспечения OMNIC.

Термический анализ проводился на приборе NETZSCH STA 449F1 при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе. Максимальная температура нагрева достигала 1200°C в динамическом потоке воздуха (скорость подачи 20 мл/с) в закрытых родиево-платиновых тиглях. Обработку полученных данных проводили с помощью программы Proteus.

Микроструктуру покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе VEGA 11 LSH (Tescan) с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy 350 (Oxford Instruments).

На рисунке 1 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термограммы (ТГ), полученные на керамических покрытиях на сплавах АМг6 и Д16. На термограммах показаны экзотермические пики, сопровождающиеся потерей массы вплоть до температуры $\sim 900^\circ\text{C}$. Первый пик при температуре $317\text{-}319^\circ\text{C}$ может сопровождаться

окислением органической составляющей, которая может быть представлена отдельными фрагментами графена и поверхностно-активными веществами. Такие же особенности имели термограммы образца АК9.

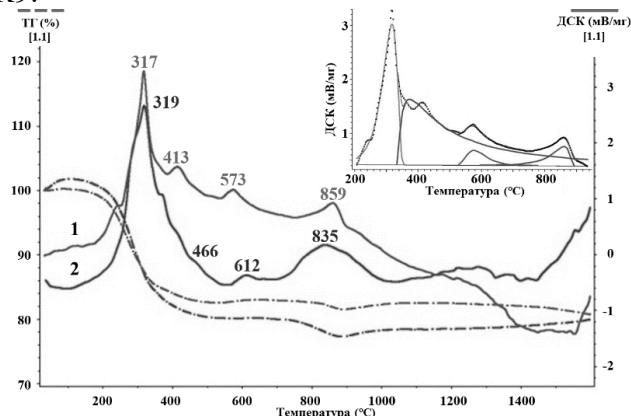


Рис. 1. Термограммы и кривые ДСК керамических покрытий на сплавах АМг6 (1) и Д16 (2). Вставка: деконволюция ДСК на сплаве АМг6.

Переменная структурная упорядоченность ШУ отражается на кривых ДСК образцов следующим образом: чем выше максимальная температура экзотермического эффекта, соответствующая реакции окисления ШУ, тем выше его структурная упорядоченность. В результате формирования керамического покрытия на алюминиевых сплавах происходит структурная трансформация наночастиц ШУ. Преобладающей фазой является двумерный углерод-графеновый углерод. Наблюдается появление хорошо упорядоченного графита. Результаты термических анализов, характеризующие изменение структурной упорядоченности составляющих наночастиц ШУ в керамических покрытиях на алюминиевых сплавах, подтверждены данными КР. На поверхности всех исследованных керамических покрытий были обнаружены графеновые фазы, аналогичные описанным ранее в водных дисперсиях наночастиц ШУ и в тонких пленках, полученных термическим осаждением ШУ [5]. Образование графеновых фрагментов на поверхности покрытий преобладает при концентрации наночастиц ШУ 250 мг/л, тогда как при большей концентрации (750 мг/л) преобладает фаза, характерная для объемного ШУ.

Методом СЭМ было установлено, что при введении наночастиц ШУ, в концентрации 250 мг/л, в покрытие на сплаве АК9 появляется сетка фазы, содержащей углерод. При дальнейшем увеличении концентрации углерода (750 мг/л) связь между элементами в сетке исчезает и получается структура, аналогичная структуре исходного покрытия без наночастиц ШУ, из чего можно сделать вывод об определении пороговой концентрации, при которой наблюдается структурирование покрытия. На снимках для покрытий на АМг6 и Д16 нет сильного отличия. Вероятно, концентрация, при которой происходит структурообразование для покрытия на этом алюминиевом сплаве отличается от полученного на АК9, поскольку термический анализ свидетельствует о взаимодействии. Однако для покрытий на сплавах АМг6 и Д16 характерна более однородная поверхность при введении наночастиц ШУ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ в рамках проекта №20-53-04013 и Госзадания КарНЦ РАН -FWME-0222-2019-0065 (№1022040400163-5-2.5.4;1.5.1).

Литература

1. Tchufistov O.E., Tchufistov E.A., Zolkin A.N. Breakdown voltage and electrical strength of oxide coatings formed on aluminum alloys by electrolytic oxidation methods // *Materials Today: Proceeding.* – 2021. – V.38. – №5. – P. 1728–1731.
2. Алексеев Ю.Г., Королёв А.Ю., Нисс В.С., Будницкий А.С. Структура и свойства черных керамических МДО-покрытий на алюминиевых сплавах // *Наука и техника.* – 2023. – Т. 22. – № 1. – С. 27–33.

3. Витязь П.А., Комаров А.И., Комарова В.И. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 5. – С.42–46.

4. Патент РФ №.2642632. Рожкова Н.Н., Рожков С.С., Лошилов А.С. Способ получения водной дисперсии наночастиц углерода из шунгита. 2018.

5. Коньков О.И., Михайлина А.А., Приходько А.В., Рожкова Н.Н. Наноструктурированные мембраны на основе природного углеродного материала // Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. – №5. – С. 24 – 28.

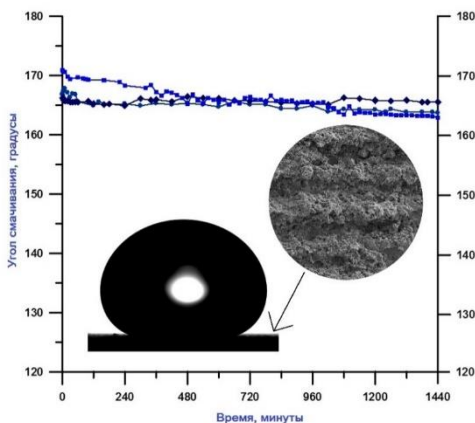
ПОЛУЧЕНИЕ СТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРАСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ ГИДРОФОБИЗАТОРА

Е.А. Кузина, К.А. Емельяненко, А.Г. Домантовский, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
E-mail: kuzina.katya26.01@gmail.com

Краски используются в авиации для обеспечения защитно-декоративных свойств. Однако, во многих ситуациях такая защита оказывается недостаточно эффективной: краска истирается, не защищает в полной мере от коррозии, отслаивается от перепадов температуры, покрывается льдом. Поэтому возникла необходимость создать более эффективное покрытие. По данным литературы, супергидрофобные покрытия являются одними из наиболее надежных защитных покрытий. В данной работе впервые описана методика придания супергидрофобных свойств окрашенным поверхностям углепластика.

В качестве подложек для приготовления супергидрофобных покрытий использовали пластину из углепластика, на которую была нанесена фторполиуретановая эмаль марки ВЭ-69 (производитель – ФГУП «ВИАМ»). Чтобы получить на поверхности краски различные текстуры, меняли такие параметры, как мощность лазера, скорость обработки, частоту и длительность импульса. Варьирование режимов лазерной обработки позволило получить поверхности с различной морфологией. Далее, на поверхностях с полученной иерархической шероховатостью увеличивали концентрацию хемосорбционно-активных центров и хемосорбировали фтороксисилан. Были получены покрытия с высокими углами смачивания ($170,7 \pm 0,7^\circ$) и низкими углами скатывания ($4,0 \pm 0,9^\circ$).

Супергидрофобные поверхности склонны к деградации при их длительном нахождении в условиях эксплуатации, поэтому нами была исследована химическая и механическая стойкость полученных покрытий. Путем подбора постлазерной обработки удалось получить покрытия, демонстрирующие сохранение супергидрофобных свойств после 24 часов контакта с водой и после интенсивной абразивной нагрузки.



Исследования проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23-73-30004) и с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ – Si – B₄C – ZrB₂

А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия
E-mail: stirborn@yandex.ru

Материалы, механизмы и детали, используемые в промышленности, подвергаются различным видам агрессивных воздействий, таким как высокие температуры, эрозия и большая нагрузка. Для повышения их функциональности и расширения области применения используют покрытия на основе бора и кремния, что позволяет использовать их при более высоких температурах и добавлять новые свойства. Стеклокерамические системы на основе бора и кремния изучаются в виду их отличных высокотемпературных характеристик и широкого применения как самостоятельный материал или покрытие. Данное исследование фокусируется на системе Si-B₄C-ZrB₂, которая модифицирована наноразмерными частицами Al₂O₃ и ZrO₂.

Введение оксидных модификаторов способно придать армирующие свойства исходному составу, эффект усиливается при использовании волокнистых материалов [1]. В работе [2] изучено влияние оксида алюминия на твердость покрытия на основе стеклокерамической. Образец с покрытием, в составе которого содержится 15 % оксида алюминия, имеет наиболее высокую, по сравнению с образцами без использования оксидных модификаторов, твердость. Так как не все механические свойства можно определить на покрытиях, были изготовлены компактные образцы на основе системы Si-B₄C-ZrB₂, модифицированной оксидными модификаторами, и были определены их физико-механические свойства.

Образцы размером 5×5×50 мм прессовали при давлении 100 МПа. В качестве связующего вещества использовали двухпроцентный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Обработку в печи на воздухе проводили по следующему режиму: 20–1000–1300 °С + 1300 °С 15 мин. (Время нагрева печи 2,5 часа в интервале 1000–1300 °С). После спекания были получены гладкие темно-серые частично остеклованные образцы. Верхний стекловидный слой образцов толщиной 0,5 мм сошлифовывали при помощи абразивных алмазных паст. Физические и механические свойства определяли на образцах со шлифованной поверхностью.

Таблица 1. Исходный состав исследованных композиций.

№ состава	Содержание компонентов, % масс.				
	Si	ZrB ₂	B ₄ C	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
1	70,0	20	10,0	–	–
2(Al)	59,5	17	8,5	15	–
3(Zr)	59,5	17	8,5	–	15

Измерение модуля упругости (Еупр) проводили с помощью определения резонансных колебаний на установке «ЗВУК-130». По измеренным резонансным частотам подсчитывали упругие характеристики материалов.

Предел прочности при изгибе определяли на разрывной машине «Shimadzu AG-300 kпх». Наибольший уровень прочности на изгиб показан на образцах состава 3, в котором содержится 15 % масс. Al₂O₃ (таблица 2).

Из данных таблицы 2 видно, что больший модуль упругости обнаруживается у образцов с добавками оксидов. Это было подтверждено пятью параллельными опытами. По данным, представленным в таблице 2, получен патент [3].

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов составов 1, 2 и 3 (средние значения из пяти определений)

Номер состава	Плотность ρ , $\pm 0,02$, г/см ³	Модуль упругости $E_{упр}$, ± 2 ГПа	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$, $\pm 0,7$, МПа	Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} $\pm 0,05$, МПа·м ^{1/2}	Твёрдость по Виккерсу $HV \pm 0,1$, ГПа
1	1,878	31,75	35,7	2,81	12,5
2(Al)	1,941	34,42	50,78	4,45	13,7
3(Zr)	1,926	36,72	45,23	4,23	13,3

На рентгенограммах всех образцов фиксируются две исходные фазы – бориды циркония и кремния, в образцах составов 1 и 2 фиксируется α -кристобалит. До сошлифовывания на поверхности фиксируется, кроме исходных фаз, диоксид циркония. Оксидный слой сошлифовывается и выявляется микроструктура нижележащего слоя.

Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств – модуля упругости и прочности на изгиб. Наибольший уровень прочности на изгиб достигнут на образцах, содержащих 15 мас. % частиц Al_2O_3 или ZrO_2 . Кроме этого у компактных образцов с данными модификаторами наблюдается повышение значения K_{IC} , вследствие снижения количества исходного кремния, который является наименее твёрдой фазой.

Литература

1. Кац, С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. – Москва: Металлургия, 1981. – 232 с.
2. Николаев, А.Н. Исследование морфологии и твёрдости покрытий на основе композиции $Si-B_4C-ZrB_2$ / А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, К.Э. Пугачёв, Д.В. Коловертнов // Физика и химия стекла. – 2019. – Т.45. – №. 2. – С. 196-200.
3. Патент № 2778741 Российская Федерация, МПК C04B 41/87 (2006.01), C04B 35/58 (2006.01). Способ приготовления шихты для получения температуроустойчивых материалов и покрытий на основе системы $Si-B_4C-ZrB_2$: № 2021137100: заявл. 14.12.2021: опубл. 24.08.2022 / Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В. – 6 с.

УСКОРЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ И НАТУРНЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПФССО

К.А. Полетаев^{1,2}, В.И. Вошиков¹, Г.С. Соколов¹, И.Б. Глебова¹, Ю.В. Хорошавина¹,
О.А. Шилова^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: konstantinpoletaev95@gmail.com

Одной из серьёзных проблем эксплуатации плавсредств и портовых сооружений, трубопроводов является влияние различных негативных воздействий на материалы конструкций, непосредственно взаимодействующих с морскими или пресными водами. Разработка и совершенствование защитных покрытий для таких конструкций остается актуальной проблемой и для современного материаловедения. Особенно сложно получить покрытия, которые отвечали бы целому ряду взаимоисключающих требований к их свойствам.

Так, актуальной является задача получения диэлектрических термоустойчивых покрытий, в то же время стойких при постоянном взаимодействии с водой. Как правило, для таких целей используют покрытия горячего отверждения, например, получаемые по технологии эмалирования, которая предполагает высокие температуры термообработки. Это является недостатком такого подхода. Органосиликатные покрытия (ОСП) не требуют использования таких высоких температур при их формировании, что выгодно отличает их от стеклокерамических и стеклокристаллических (ситалловых) покрытий. Однако ОСП не предназначены для постоянного контакта с водой.

Одним из известных ОС покрытий, подходящие под такие требования, является покрытие на основе кремнийорганического лака КО-915 – ОС 82-01. Данное покрытие является диэлектрическим термоустойчивым, но не способно выдержать длительной эксплуатации в воде.

В институте химии силикатов РАН был разработан и исследован ряд ОС покрытий на основе кремнийорганической полифенилсилсесквиоксановой смолы (ПФССО), наполненной гидросиликатами и оксидами тугоплавких металлов. В отличие от кремнийорганического лака КО-915, в основе которого лежит полимер линейного строения полиметилфенилсилоксан (рисунок 1а). ПФССО не имеет клеточной структуры, но представляет собой полимер с повторяющимся звеном в виде лестницы (рисунок 1б). Прекурсор для получения ПФССО был синтезирован методом гидролитической поликонденсации фенилтрихлорсилана в растворе толуола.

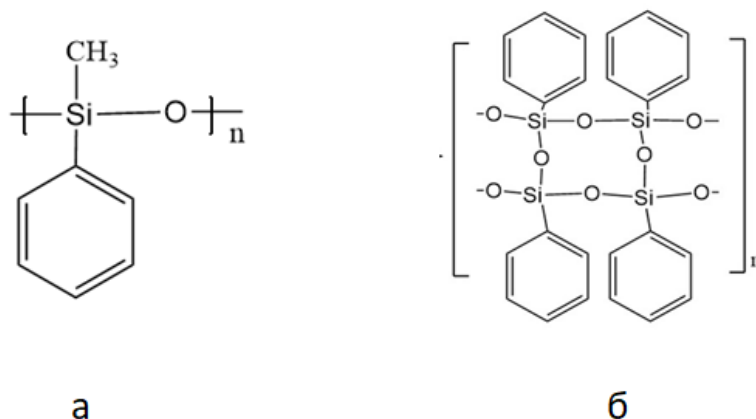


Рис. 1. Структурные формулы: а – полиметилфенилсилоксан, б – полифенилсилсесквиоксан.

Ранее были исследованы физико-механические и электрофизические свойства ОС покрытий на основе ПФССО [1]. Целью данной работы было проведение ускоренных лабораторных климатических испытаний ОС покрытий на основе ПФССО. Покрытия наносились на металлические пластины из углеродистой стали (08 пс) методом налива и пневматического распыления, затем были прогреты в течение 2 часов при температуре 350 °С. Результаты проведенных испытаний представлены в табл.1.

Как видно из таблицы 1, покрытия на основе ПФССО в растворе толуола выдержали все испытания без видимых изменений. Они выдерживают резкие колебания температуры, являются термоустойчивыми, кислотоустойчивыми, устойчивыми к морской воде и к изменению окружающей температуры в широком диапазоне.

Исследуемые покрытия были выставлены на натурные испытания в Южно-Китайском море. Морские натурные испытания проводятся на базе Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропцентра), КИС Дам Бай в г. Нячанг. По результатам 1 месяца экспозиции образцов в морской воде наблюдается начальный процесс обрастания простейшими микроорганизмами. За время испытаний не наблюдалось отслаивания покрытия от поверхности субстрата.

Таблица 1. Результаты ускоренных лабораторных климатических испытаний.

Испытание	Внешний вид
1. Термическая стойкость к многократным резким изменениям температуры от + 350 до + 20 °С	Выдерживает без видимых изменений (сколов, трещин)
2. Устойчивость к постепенному изменению температуры окружающего воздуха от +5 до +40 °С	Выдерживает без видимых изменений (следов коррозии)
3. Водостойкость после выдержки в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 60 суток	Без изменений
4. Стойкость к морской воде от -2 до +35°С	Без изменений
5. Химическая стойкость к действию 5-го % водного раствора сульфаминовой кислоты (24 ч)	Без изменений

Литература

1. Вошиков В.И., Полетаев К.А., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Хорошавина Ю.В., Шилова О.А. Влияние выбора органического растворителя на свойства органосиликатных покрытий на основе полимера лестничного строения // Научная школа-конференция с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool, СПб: ООО Издательство «ЛЕМА» 2022, с 131-133.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ НАГРЕВЕ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ С ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К АВАРИЙНЫМ

О.В. Прохоркина, Н.Г. Дронова, А.И. Горшков

ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова»

г. Сосновый Бор, Ленинградская область

E-mail: akwa@niti.ru

Тематика водородной безопасности на реакторах ВВЭР большой мощности является одной из самых актуальных среди проблем безопасности АЭС с ВВЭР.

При авариях с потерей теплоносителя из системы охлаждения реактора проливаются растворы, содержащие борную кислоту, гидроксид калия и гидразин. Таким образом, в результате тяжелой аварии внутри защитной оболочки создается высоко-агрессивная среда. Агрессивный эффект усиливается высокой температурой, которая внутри защитной оболочки может какое-то время превышать 200 °С и далее снижаться до 150 °С и повышенным давлением внутри защитной оболочки.

В соответствии с требованиями безопасности НП-010-16, НП 040-02, действующими в России, оборудование внутри стальной герметизирующей оболочки АЭС должно быть изготовлено из материалов или защищено специальными покрытиями, исключающими образование водорода при нормальной эксплуатации, нарушениях нормальной эксплуатации, в том числе и при авариях. Поэтому перед включением в проект атомной станции противокоррозионные защитные покрытия в обязательном порядке подвергаются различным испытаниям в условиях близким к аварийным.

В этой связи в 2020 году в НИТИ им. А.П. Александрова были проведены экспериментальные исследования по количественному определению выделяющегося водорода из образцов покрытий на основе эмалей ВИНКОР ЭП-5285 и ВИНКОР ЭП-1155Д с предварительной обработкой поверхности образцов цинковой композицией ЦИНЭП и термической металлизацией алюминием, с целью определения соответствия их требованиям безопасности и возможности применения для противокоррозионного покрытия внутри защитной оболочки реактора ВВЭР 1200 [1].

В 2022 году продолжены испытания образцов покрытий на основе эмалей ВИНКОР ЭП-5285 с предварительной обработкой поверхности цинконаполненной грунтовкой ЭП-057 и

шпаклевкой ЭП-0010.

Для проведения исследований была разработана специальная методика. Образцы с различными вариантами покрытий помещались в автоклав, в котором создавались условия работы энергоблока АЭС в режиме «Большой течи». Измерение концентрации выделяющихся газов проводилось хроматографическим методом.

Полученные при проведении исследований результаты позволяют сделать следующие выводы:

- при нагреве образцов в парогазовой среде с нанесенной металлизацией алюминием выделяется коррозионный водород, скорость выделения которого снижается во времени;
- при нагреве образцов в парогазовой среде с нанесенной цинковой композицией выделение водорода происходит с постоянной скоростью во времени;
- нанесение эмалей ВИНКОР ЭП-1155Д и ВИНКОР ЭП-5285 на предварительно обработанные поверхности образцов снижает выделение водорода;
- скорость выделения водорода при испытаниях образца с грунтовочным слоем шпаклевкой ЭП-0010 соизмерима с выделением водорода из образца без покрытия;
- нанесение эмали ЭП-5285 на грунтовочный слой шпаклевкой ЭП-0010 снижает скорость выделения водорода;
- нарушение эмалевых покрытий у образцов с нанесенной металлизацией алюминием наблюдается при длительном нагревании при температуре 150°C и при нагревании до температуры 215°C;
- нарушение эмалевых покрытий у образцов с нанесенной цинковой композицией наблюдалось во всех случаях проведения испытаний;
- основной вклад в выделение водорода при нагревании образцов во влажной атмосфере вносят коррозионные процессы за счет взаимодействия пара с алюминием (при предварительной металлизации образцов алюминием) и цинком (при нанесении на образцы цинковой композиции), а не полимерные покрытия на основе эмалей ВИНКОР ЭП-1155Д и ВИНКОР ЭП-5285.

Литература

1. О.В. Прохоркина, В.Н. Епимахов, А.И. Горшков, А.А. Амосов, В.А. Прокопенко, М.М. Зайцева. Исследование выделения водорода при нагреве образцов сталей с противокоррозионными защитными покрытиями в условиях, приближенных к аварийным. Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок / № 2 (24) / 2021, Стр. 46-58.

КОМПОЗИТНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ (Cu)Pd

Я. Сазонова¹, Н.Н. Губанова^{1,2}, В.А. Матвеев¹

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Гатчина*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), г. Санкт-Петербург*

E-mail: sazonova_y@pnpi.ru

Актуальной задачей для электрокатализа является создание новых каталитических материалов с пониженным содержанием благородных металлов при сохранении их высокой каталитической активности. Одним из путей решения данной задачи является использование катализаторов в нанодисперсном виде, например в форме биметаллических наночастиц. Материалом-носителем в таких частицах обычно выступает каталитически неактивный металл, например наночастицы Cu, а частицы металла-катализатора в такой системе располагаются на их поверхности, играя роль активных центров. При этом в силу различных эффектов,

каталитическая эффективность таких наночастиц может изменяться в зависимости от условий синтеза: выбора растворителя, добавление ПАВ, травления, используемого восстановителя и т.д. Таким образом, исследование биметаллических наночастиц для композитных материалов с заменённой частью каталитически активного металла (платины или палладия) на другой более дешёвый металл (медь, серебро, никель, кобальт и др.) может принести заметный вклад в разработку устройств на основе каталитических материалов.

С целью увеличения площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ, образцы медных наночастиц получались путем восстановления Cu^{2+} из водного раствора порошком цинка.[1]. На высушенный порошок меди из спиртового раствора хлорида палладия осаждали металлический палладий. Восстановление Pd^{2+} в Pd^0 осуществляли гидрозингидратом. Каталитическую активность получаемых биметаллических наночастиц (Cu)Pd оценивали косвенно по их адсорбционной ёмкости с помощью метода циклической вольтамперометрии.[2] Кристаллическая структура наночастиц определялась методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku SmartLab, 9кВт, $\text{CuK}\alpha$. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в зависимости от условий синтеза вместе с фазой Cu^0 также образуется фаза Cu_2O . Размер кристаллитов в порошке медных наночастиц находится в диапазоне от 8 до 33 нм. Также из данных дифракции было установлено, что размер наночастиц Pd, формирующихся на поверхности Cu, определяется процессом синтеза.

Получение циклических вольтамперограмм электрода с каталитическим слоем на основе катализаторов (Cu)Pd относительно псевдоэлектрода сравнения – серебряной проволоки в 1 М растворе H_2SO_4 , проводилось при скорости развертки напряжения 30 мВ/с. Электрохимическая площадь активной поверхности катализатора (ESA), в зависимости от способа получения наночастиц, составила от 2,4 до 26,4 м²/г. Примесь фазы Cu_2O в наночастицах меди оказывает положительный эффект на каталитическую активность материала (Cu)Pd, что может косвенно подтверждать результаты, полученные в работе.[3].

Литература

1. М. В. Gawande [и др.] Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis Chemical reviews №.6 (2016) С. 3722-3811.
2. Trasatti S., Petrii O. A. Real surface area measurements in electrochemistry //Pure and applied chemistry. (1991) Т. 63, №. 5, С. 711-734.
3. А.Г. Иванова, Н.Н. Губанова, О.А. Загребельный, Е.Л. Краснопева, И.Ю. Кручинина, О.А. Шилова Разработка функционального композитного каталитического материала на основе Pt@C для электродов твердополимерного топливного элемента // Журнал неорганической химии. (2021) Т 66, №. 5, С. 1-4.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ПОКРЫТИЯХ И ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА

А.С. Саратовский^{1,2}, М.А. Гирсова¹, Л.Н. Куриленко¹, Т.В. Антропова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: saratovskija@inbox.ru

Известно, что растворимые в воде органические полимеры применяются для стабилизации в растворах различных наночастиц (НЧ) [1,2]. Полимер оказывает существенное влияние при формировании структуры наноматериалов, что, в свою очередь, влияет на их свойства. Использование полимеров как стабилизаторов позволяет контролировать рост и агрегацию наночастиц. Еще одним известным подходом для такого контроля является синтез НЧ в пористых матрицах, при этом за счет эффекта пространственного разделения формирующихся НЧ не происходит их неконтролируемой агрегации.

В работе в качестве подложки для формирования покрытий использовались покровные

стекла. В качестве матрицы для композита использовалось силикатное нанопористое стекло (НПС), обладающее общей пористостью 59 %, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 25 нм. Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили методом его пропитки водными растворами нитрата цинка, а также полимерно-солевым методом [3]. Пленкообразующий раствор на покровные стекла наносили методом полива. Для синтеза композитов использовали водный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и высокомолекулярный ($M_w=1300000$) поливинилпирролидон (ПВП). Использовали такой режим термообработки пропитанных образцов, который позволяет избежать разрушения образца, обеспечивает полное разложение нитрата цинка и ПВП и удаление газообразных продуктов термолитиза. Измерение спектров поглощения синтезированных материалов проводили на спектрофотометре СФ-2000 в спектральном диапазоне 200–800 нм. Исследование кристаллической структуры материала покрытий осуществлялось методом рентгенофазового анализа (РФА) на приборе Rigaku Ultima IV.

Показано, что полимерно-солевым методом и методом пропитки НПС из водного раствора нитрата цинка с последующей термообработкой в них можно сформировать НЧ ZnO. Установлено, что наличие полимера в пропитывающем растворе приводит к меньшему заполнению пор нитратом цинка. Покрытия, сформированные полимерно-солевым методом, обладают более высокой адгезией к подложке, чем покрытия, сформированные методом полива без использования полимера. Согласно данным РФА, размер НЧ ZnO в покрытиях без полимера, выступающего в качестве стабилизатора, в среднем превышал размер НЧ ZnO в покрытиях, сформированных из раствора, содержащего ПВП. В пористых стеклах стабилизирующая функция полимера была незначительной, а роль стабилизатора в данном случае выполняла пористая матрица.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

Литература

1. Evstropiev, S.K., Nikonorov, N.V., Saratovskii, A.S. Double stabilization of silver molecular clusters in thin films (2020) Research on Chemical Intermediates, 46 (9), pp. 4033-4046. DOI 10.1007/s11164-020-04189-6.
2. Evstropiev, S.K., Nikonorov, N.V., Saratovskii, A.S. Photodestruction of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solutions of Metal Nitrates (2020) Optics and Spectroscopy, 128 (11), pp. 1873-1879. DOI: 10.1134/S0030400X20110119.
3. Saratovskii A. S., Bulyga D. V., Evstropiev S. K., Antropova T. V. Adsorption and Photocatalytic Activity of the Porous Glass–ZnO–Ag Composite and ZnO–Ag Nanopowder // Glass Physics and Chemistry. 2022. Vol. 48. N 1. P. 10–17.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ

С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, Д.Л. Коваленко, А.А. Маевский,
К.Д. Данильченко

ГГУ им. Ф. Скорины, Беларусь, г. Гомель

E-mail: alina@gsu.by

Золь-гель метод успешно применяется для синтеза различных функциональных покрытий. Для формирования прозрачного проводящего покрытия на основе фторида и оксида олова (FTO) был приготовлен водно-спиртовой золь. Гидролиз растворов для получения образцов проводили в водно-спиртовой среде, в качестве растворителей использовали этиловый спирт. В качестве элементов выбран хлорид олова и аммоний фтористый не ниже ОСЧ. В полученный золь вводили наноразмерный порошок графена. Для полного созревания

растворы выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2) °С в течение 2 – 3 суток.

На рисунке 1 приведены обработанные программным комплексом Gwyddion типичные АСМ изображения поверхности образца FTO:графен (топография, фазовый контраст, маркировка зерен), область сканирования составляла 4×4 мкм. Концентрация графена на морфологию поверхности пленок FTO:графен существенного влияния не оказывает.

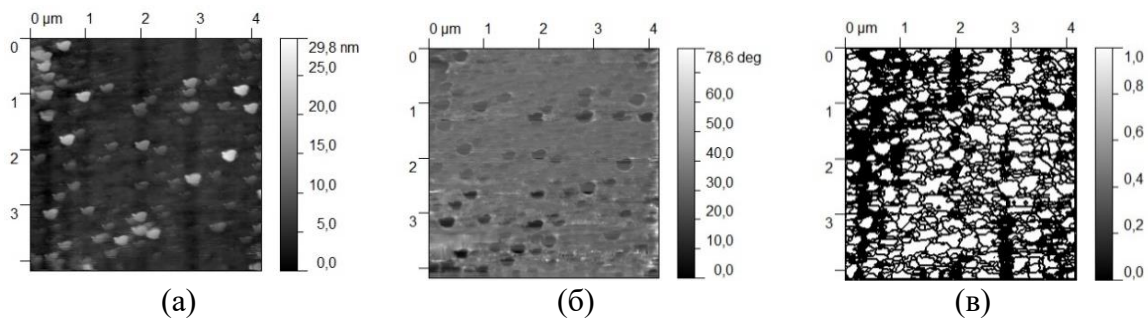


Рис. 1. АСМ изображения поверхности образца FTO:графен (6 слоёв): а - топография, б - фазовый контраст, в - маркировка зерен.

Как следует из рисунка 1, верхний слой FTO:графен образован равномерно распределенными зернами с четкими границами между ними. На поверхности образца FTO : графен образуется плотный слой с характерным размером зерен 80 нм при субшероховатости 6,5 нм. Синтезированные слои имели высокую адгезию к поверхности подложек.

На рисунке 2 представлены спектры пропускания, измеренные на спектрофотометре Cary 50. пленок FTO без графена и с различным содержанием графена (5, 10 масс. %).

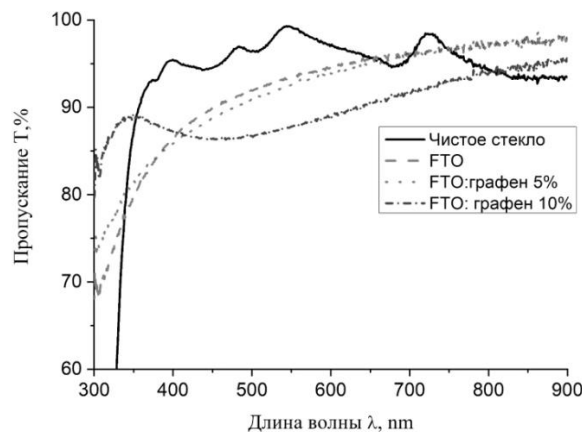


Рис. 2. Спектры пропускания пленок FTO с различным содержанием графена.

Как видно из рисунка 2, пленки с различным содержанием графена (0, 5, 10 масс. %), имеют коэффициент пропускания от 90 % до 97 % в видимом диапазоне. Различие в величине коэффициента пропускания, обусловленное поглощением графена, наблюдается при 300-380 нм. Резкое падение края поглощения в коротковолновом диапазоне характерно для полупроводников с широкой полосой запрещённой зоны.

Спектр поглощения позволяет определить ширину запрещённой зоны полупроводника по аппроксимации линейной части спада коэффициент $\alpha(\lambda)$ на ось абсцисс λ или $h\nu$, по так называемому краю поглощения Урбаха. Для пленок FTO:графен коэффициент отражения R (на рисунке 1 не приведен) в зависимости от качества покрытия меняется в пределах 0,1- 0,2. При расчётах брали среднее значение 0,17. На рисунке 3 представлены спектры поглощения, а на рисунке 4 – определение ширины запрещённой зоны пленок FTO : графен с различным содержанием графена (0, 5, 10 масс. %).

По графикам поглощения определены величины ширины запрещённой зоны E_g (3,2-3,4 эВ). Можно заметить существенное увеличение значений ширины запрещённой зоны с увеличением концентрации графена. По графикам поглощения определены величины ширины

запрещённой зоны E_g (3,29-3,33 эВ). На графиках пленки, полученные с использованием золь-гель метода (нанесенные методом центрифугирования) не приведены. Так как пленки, полученные золь-гель методом, имеют более широкую запрещенную зону (<3,5 эВ) и как следствие большое удельное сопротивление. Предполагаемой причиной увеличения E_g в золь-гель пленках является увеличение концентрации дефектов при увеличении температуры обработки (400-550 °С по сравнению с методом спрей-пиролиза 250- 300 °С).

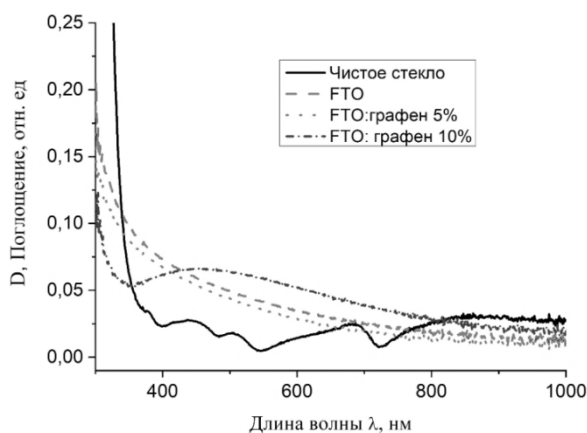


Рис. 3. Спектры поглощения пленок FTO с различным содержанием графена.

Таблица 1. Ширина запрещённой зоны для пленок FTO с различным содержанием графена

Образец	FTO	FTO:графен 5%	FTO:графен 10%
Ширина запрещенной зоны, E_g , эВ	3,07	3,07	3,4

Работа выполнена при частичной поддержке проекта БРФФИ T22УЗБ-074.

Литература

1. D. Yeşiltepe Özcelik [et al] Mixed oxides NiO/ZnO/Al₂O₃ synthesized in a single step via ultrasonic spray pyrolysis (USP) method //Metals. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – Р. 73.
2. B. Suer, M. Ozenbas Conducting fluorine doped tin dioxide (FTO) coatings by ultrasonic spray pyrolysis for heating applications // Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 12. – С. 17245-17254.

КОМПОНЕНТЫ ТИПА «ЯДРО–ОБОЛОЧКА» ДЛЯ ПРОЧНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

Е.С. Степичев^{1,2}, С.П. Богданов¹, А.С. Долгин²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А,
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, дом 2

E-mail: Baddeleit@yandex.ru

Реакционное спекание материалов подразумевает химическое взаимодействие сопряженных фаз. Микро- и макроструктура, свойства конечного композита будут зависеть от того, насколько активно фазы участвуют в реакции. В процессе формирования материала алмаз–SiC–Si карбид кремния кристаллизуется при затвердевании раствора углерода в жидком кремнии. Алмазный каркас переходит в структуру графита, который и взаимодействует с Si. Однако анизотропия (неоднородность) [1] перестройки поверхности алмаза в графит может являться препятствием для получения материала со сплошной карбидной матрицей. Исходя из

этого, нами было решено использовать для синтеза композита алмаз–SiC–Si порошки, предварительно покрытые тонким слоем пироуглеродного углерода (PyC). Данный слой должен ускорять взаимодействие кристаллов алмаза с расплавом кремния и способствовать более равномерному и объемному формированию β -SiC, заполняющего пространство между частицами заготовки.

Получали пироуглеродное покрытие на порошках алмаза методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD). Установку отображает рисунок 1.

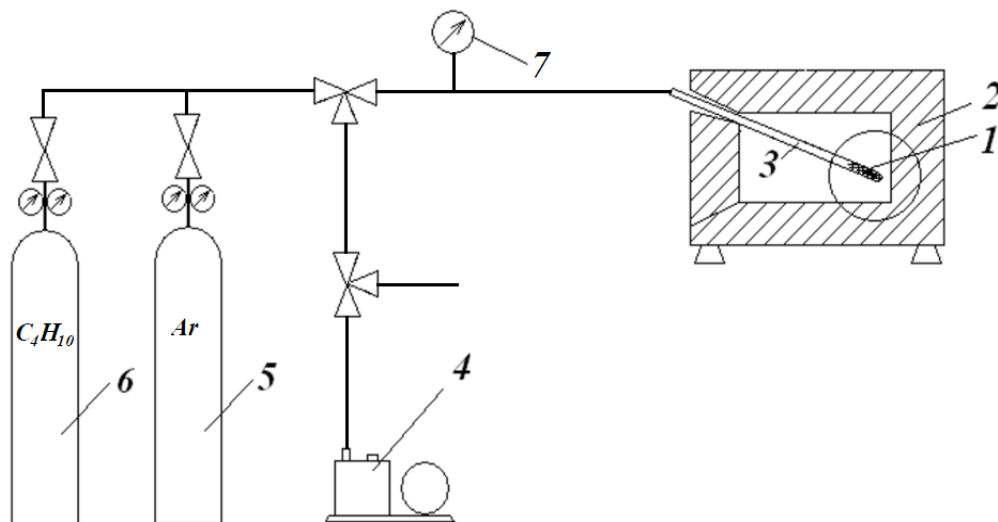


Рис. 1. Схема установки для получения тонкой пленки PyC.

Процесс состоит из следующих этапов:

- 1) Исходный порошок (1) загружают в кварцевый реактор-колбу (3).
- 2) С помощью вакуумного насоса (4) из реактора выкачивают-воздух.
- 3) Закачивают в реактор инертный газ из баллона (5) и снова вакуумируют.
- 4) Колбу наполняют бутаном из баллона (6) до избыточного давления 0,5-1,0 атм на манометре (7).
- 5) Наполненный газом реактор с алмазным порошком помещают в электрическую печь сопротивления (2), нагретую до 950°C.
- 6) Выдерживают реактор при 950°C, поддерживая избыточное давление 0,5-1,0 атм в течение 2,5-3,0 часов.
- 7) Дают реактору остыть до комнатной температуры и выгружают плакированный порошок.

В отсутствие кислорода бутан пиролизуется:



Пироуглерод осаждается на порошке, придавая ему темную окраску.

Образцы, содержащие в исходном составе модифицированный пироуглеродом алмаз, показали большие значения плотности и модуля Юнга по сравнению с образцами аналогичного состава без пироуглеродного покрытия. В результате удалось получить алмаз–SiC–Si композит с модулем упругости более 800 МПа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

Литература

1. Шевченко, В. Я. Физико-химические процессы взаимодействия в системе углерод (алмаз)–кремний / В. Я. Шевченко, С. Н. Перевислов, В. Л. Уголков // Физика и химия стекла. – 2021. – № 3. – С. 257-272.

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

И.В. Фадеева, В.И. Калита, А.А. Форысенкова, Д.И. Комлев, А.А. Радюк, В.А. Волченкова,

А.А. Фомина, С.М. Баринов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Ленинский пр., д.49, Москва, 119334, Россия

E-mail: fadeeva_inna@mail.ru

Использование кальцийфосфатных покрытий на имплантатах позволяет улучшить интеграцию имплантата с окружающей костной тканью [1]. Одним из предпочтительных способов повышения биосовместимости металлических имплантируемых изделий является формирование на их поверхности кальцийфосфатных покрытий [2].

Внедрение ионов с антибактериальными свойствами (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) в структуру трикальцийфосфата (ТКФ) может придать покрытиям антибактериальную активность и увеличить их резорбируемость в условиях организма [3].

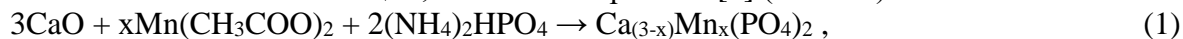
Плазменное напыление нашло широкое применение в качестве технологии нанесения покрытий на внутрикостные имплантаты за счет возможности получения покрытий с заданной пористостью и микрорельефом поверхности, это экономичный и производительный метод нанесения покрытий [4]. Среди кальцийфосфатных покрытий наиболее перспективны покрытия на основе ТКФ, который характеризуется хорошей биосовместимостью и способен частично резорбироваться в жидкостях организма.

Исследованы внутрикостные имплантаты с четырьмя типами кальцийфосфатных покрытий на трехмерном капиллярно-пористом титане. Показано, что сдвиговая прочность имплантат с покрытием из гидроксиапатита (ГА) выше по сравнению с имплантатом без покрытия. Разработана стратегия формирования биоактивных композиционных покрытий, состоящих из ТКП титанового покрытия и биоактивного покрытия на его поверхности, например ГА. ТКП-Тi состоит из гребней и впадин с высотой, равной высоте покрытия, общая пористость покрытия 46%. Особое ведение процесса напыления позволяет формировать гребни монолитного материала со сдвиговой прочностью покрытия 100 МПа. В этом случае биоактивное покрытие на поверхности ТКП-Тi получается плотным и прочным. Определялись режимы с максимальным коэффициентом напыления порошка.

Для улучшения остеоинтеграции имплантата с окружающей костной тканью имплантат должен содержать поры определенного размера. В результате биорезорбции покрытия из ТКФ в среде организма происходит формирование пор, причем при введении в структуру ТКФ ионов марганца увеличивается скорость резорбции покрытия.

Целью настоящей работы явилось получение марганецсодержащих покрытий из ТКФ и изучение физико-химических характеристик.

В качестве материала для нанесения покрытия были использованы трикальцийфосфат (ТКФ, $Ca_3(PO_4)_2$) и марганец-замещенный ТКФ (MnТКФ), в котором содержание марганца составляло 5.2: масс. Исходные фосфаты кальция были синтезированы с использованием механохимической активации, как описано ранее в [3] (схема 1)



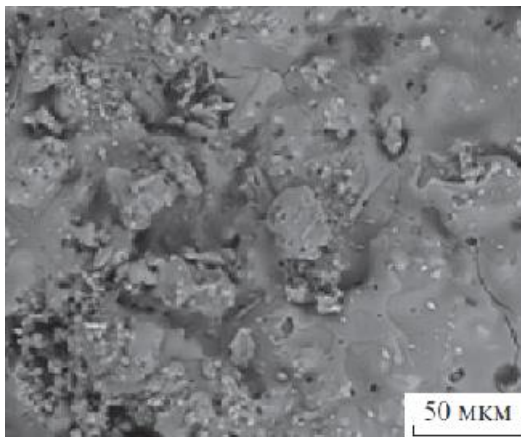
где $x=0$ или 0.1 .

Микроструктура покрытий из ТКФ и MnТКФ (рис. 1) однородная.

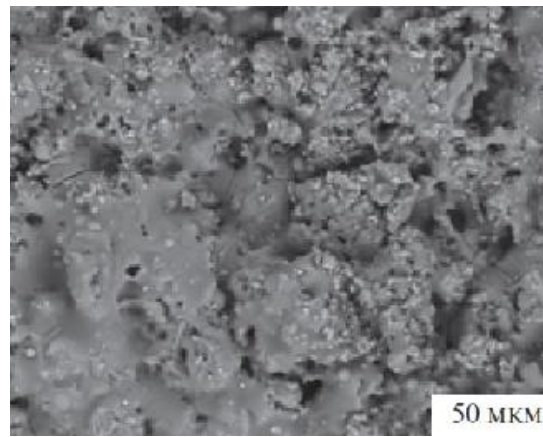
Методом РФА установлено, что в результате плазменно-химического нанесения покрытия изменяется его фазовый состав: происходит трансформация β -ТКФ в α -ТКФ. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии установлено, что содержание марганца при нанесении покрытия снижается от 5.2 до 0.16 ± 0.1 мас. %.

Исследована растворимость покрытия в модельной жидкости, физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер ($pH=7.4$). В результате выдерживания покрытия в модельном растворе в течение 90 суток происходит полное растворение ТКФ с формированием вместо ТКФ карбоната кальция, согласно реакции (2):





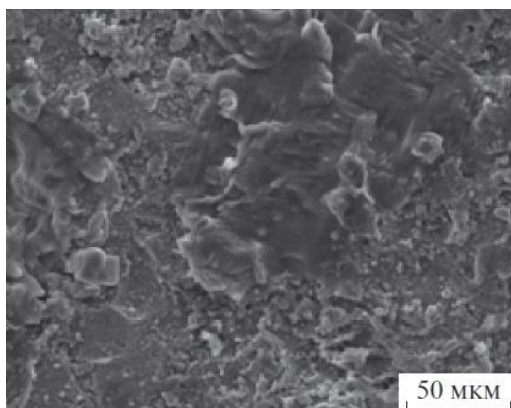
а



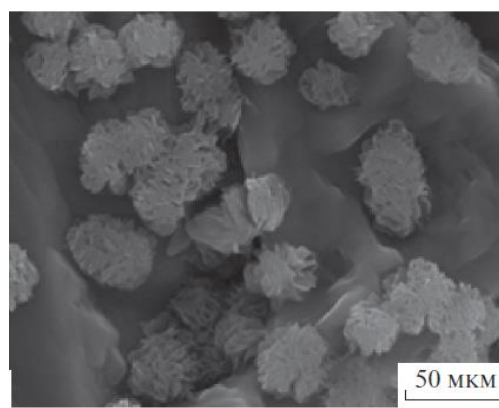
б

Рис. 1. Микроструктура покрытий на титановом субстрате: а – из ТКФ, б – из MnТКФ.

Изменение фазового состава сопровождается изменением микроструктуры покрытия (рис.2), появляются кристаллы пластинчатой формы, характерные для ОКФ.



а



б

Рис. 2. Микроструктура покрытий на титановом субстрате после выдерживания в модельной жидкости: а – из ТКФ, б – из MnТКФ.

Благодаря растворению покрытия в среде организма полученное покрытие перспективно для нанесения на титановые имплантаты с целью улучшения остеоинтеграции покрытия с окружающей костной тканью.

Работа выполнена по государственному заданию № № 075-01176-23-00.

Литература

1. Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В. Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.
2. Pommer A., Muhr G., David A. Hydroxyapatite-Coated Schanz Pins in External Fixators Used for Distraction Osteogenesis // J. Bone Jt.Surg. Am. Vol. A. 2002. V.4. P. 1162–1166.
3. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А. и др. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.
4. Tsui Y.C., Doyle C., Clyne T.W. Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates Part 1: Mechanical Properties and Residual Stress Levels //Biomaterials. 1998. V. 19. № 22. P. 2015–2029.

КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3/NiFe_2O_4$ ДЛЯ СВЧ- ПРИМЕНЕНИЙ

А.В. Тумаркин¹, Н.Г. Тюрнина², З.Г. Тюрнина^{1,2}, Д.И. Цыганкова^{1,2}, О.Ю. Синельщикова^{1,2},

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
(ИХС РАН), Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2

E-mail: daracygankova3@gmail.com

Композиционные мультиферроидные материалы, которые обладают как сегнетоэлектрическим, так и магнитным упорядочением представляют интерес для различных СВЧ-приложений. На их основе возможно создание электрически подстраиваемых фазовращателей, резонаторов, антенн и линий задержки, работающих в СВЧ-диапазоне. В отличие от однофазных мультиферроиков, композиты, включающие зерна сегнетоэлектрика и феррита за счет возможности регулирования соотношений компонентов имеют более гибкие функциональные характеристики, которыми удастся управлять за счет изменения размеров зерен, морфологии и соотношений компонентов. При этом перед исследователем стоит также задача подбора технологии нанесения разрабатываемого материала на подложку, обладающую линейными диэлектрическими свойствами, для получения непосредственно электрического устройства.

Целью представленной работы являлась определение оптимальных параметров изготовления толстопленочных покрытий, содержащих сегнетоэлектрический - $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST) и ферромагнитный $NiFe_2O_4$ (NFO) компоненты, на пластинах поликристаллического Al_2O_3 .

Титанат бария-стронция, применяемый для получения покрытий изготавливали по глицин-нитратной методике, подробно изложенной в работе [1]. Конечный обжиг производили при 1100 °С, после чего полноту формирования BST контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

В качестве ферромагнитной составляющей использовался промышленный феррит $NiFe_2O_4$, который измельчали в планетарной мельнице в течение 15 минут со скоростью 350 ом/мин. Размол производился в агатовой размольной гарнитуре.

Для получения композитных покрытий использовали шликерную технологию, для чего порошки BST и NFO смешивали в весовых соотношениях: 50:50; 60:40; 70:30; 80:20 %. Сверх 100% в каждый состав вносили следующие технологические добавки: 1, 2,5 или 5 вес. % борного ангидрида (B_2O_3 марки ос.ч.), выбранного в качестве легкоплавкой спекающей добавки, а также 2 вес. % карбоксиметилцеллюлозы – введение которой обеспечивало адгезию покрытия к используемой подложке при нанесении.

Исходные композиции измельчали и гомогенизировали вручную в агатовой ступке вначале с добавлением небольшого количества этилового спирта - 15 мин, а затем воды до получения кремообразной суспензии, которую кистью наносили на подложку. После высыхания при комнатной температуре, полученные образцы подложек с покрытиями прокаливались в течение 1ч. при температурах 500, 700 и 800 °С.

Отслоения покрытий после термообработки не наблюдалось, РФА подтвердил отсутствие в них взаимодействия между исходными фазами – ферритом со структурой $NiFe_2O_4$ и BST. Равномерность поверхности полученных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках гранта № 075-01438-22-07-FSEE -2022-0015.

Литература

1. Д.Н. Бельшева, О.Ю. Синельщикова, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, С.И. Свиридов, А.В. Тумаркин, М.В. Злыгостов, В.Л. Уголков, Глицин-нитратный синтез твердых растворов метатитаната бария-стронция // Физика твердого тела, 2019, Т.61, №12, С. 2364–2368.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Я.А. Хамидулин^{1,2}, В.И. Вошиков¹, Л.Н. Красильникова¹, О.А. Шилова^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yarikh2001@mail.ru

Чтобы защитить различные конструкции из металлов и сплавов, а также композитных материалов от неблагоприятных воздействий окружающей среды успешно применяются защитные органосиликатные покрытия (ОСП). В ИХС РАН было разработано и исследовано гидрофобное кремнийорганическое покрытие на основе кремнийорганического лака полидиметилфенилсилоксана с добавками алифатической эпоксидной смолы YD-128. В качестве наполнителей были использованы слоистый гидросиликат – тальк и в качестве пигмента оксид титана. Синтезированное покрытие обладает хорошей атмосферостойкостью в условиях тропического климата. Также было проведено исследование его физико-механических и диэлектрических свойств. [1].

Целью данной работы было изучение процессов взаимодействия компонентов органосиликатной композиции (ОСК) методом ИК-спектроскопии.

Исследование состава ОС покрытий проводилось с помощью ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2202 с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа – МНПВО 36 в диапазоне волнового числа 4000 – 850 см^{-1} . Материал призмы МНПВО приставки – Ge.

На рисунке 1 представлены ИК спектры исходных компонентов исследуемого ОС покрытия и самой ОСК.

Из рисунка 1.3 следует, что полосы колебаний эпоксидного кольца на волновых числах 1250 см^{-1} и 910 см^{-1} практически не изменяются для смеси кремнийорганического лака с эпоксидной смолой по истечению 3 суток в сравнении с полосой колебания для чистой эпоксидной смолы. При этом наблюдается сдвиг полосы поглощения на 7-15 см^{-1} в более высокочастотную область. Это доказывает, что химических реакций между компонентами не происходит.

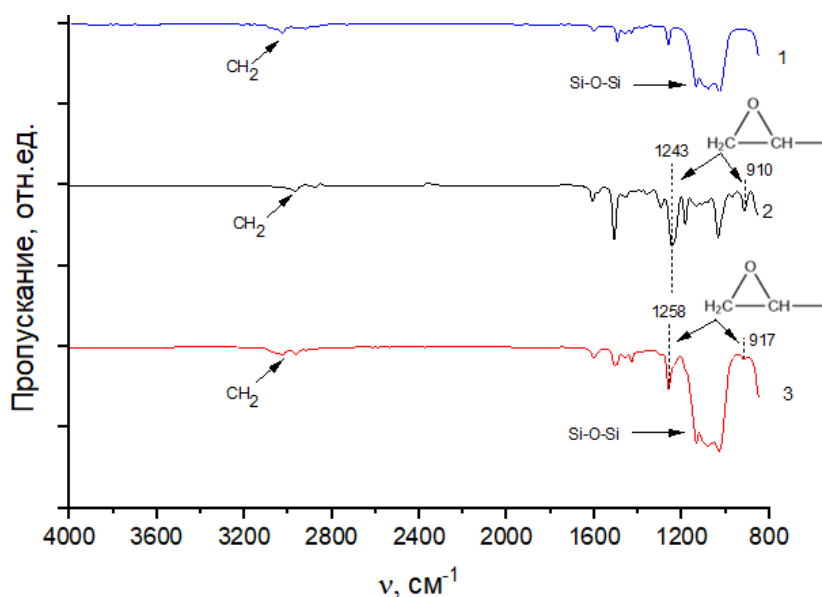


Рис. 1. ИК-спектры исходных компонентов модифицированного ОС покрытия: 1 – кремнийорганический лак, 2 – эпоксидная смола, 3-ОСК.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры модифицированного ОС покрытия с отвердителем.

На рисунках 2.1 и 2.2 прослежен процесс отверждения эпоксидной смолы и КО-лака в течение суток. Показано, что сразу после внесения отвердителя, полосы колебаний эпоксидного кольца на волновых числах 1260 см^{-1} и 910 см^{-1} практически не изменяются, а спустя сутки полностью пропадают. Также происходит сшивание полимерной матрицы, о чем можно судить по исчезновению колебаний групп CH_2 и CH_3 , а также относящихся к растворителю фенильных групп.

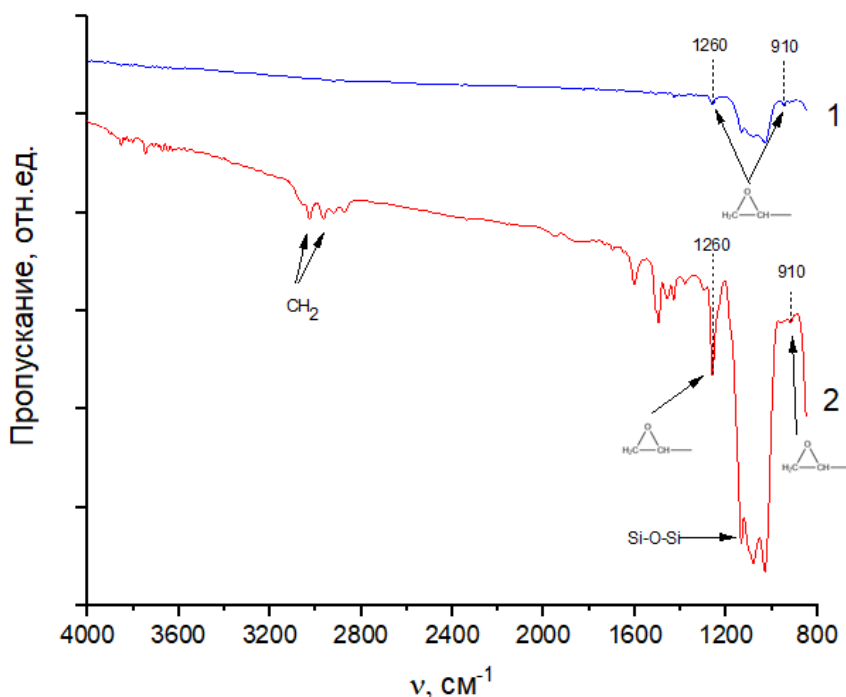


Рис. 2. ИК-спектры модифицированного ОС покрытия с отвердителем:
1- через 24 часа, 2- через 10 минут.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено отсутствие взаимодействия КО-лака с эпоксидной смолой. Однако уже по истечению 24 часов происходит раскрытие эпоксидных колец, что объясняет повышение физико-механических свойств покрытия.

Литература

1. Хамидулин Я.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А. Разработка и исследование органосиликатного покрытия для эксплуатации в условиях крайнего севера // Сборник тезисов XX Молодежной научной конференции ИХС РАН, посвященной 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887-1953). г. Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2022 г. – СПб: ЛЕМА, 2022. – 145 с.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА

Е.А. Дмитриева, И.А. Лебедев, Е.А. Бондарь, А.И. Федосимова, С.А. Ибраимова

Физико-технический институт, Satbayev University, ул. Ибрагимова 11, Алматы, Казахстан

E-mail: dmitriyeva@sci.kz; bondar@sci.kz

Уникальные свойства наноматериалов в основном зависят от формирования тех или иных структур. В иерархических структурах полезные функции формируются не только в нанометровой области, но и в других областях структуры [1]. Иерархические структуры на основе SnO_2 интенсивно исследуются, поскольку они обладают большой площадью поверхности, высокой поверхностной проницаемостью, низкой плотностью, низкой стоимостью, экологичностью и стабильными физико-химическими характеристиками.

Использование лиофильной пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ позволяет создавать иерархические микро-нано структуры с регулируемым (в зависимости от pH раствора) размером. Обнаруженная зависимость между технологическими факторами и структурой пленки имеет существенную практическую ценность для формирования газочувствительных слоев материала. Синтезированные иерархические структуры позволяют увеличить газовую чувствительность и являются термически стабильными. За счет большей стабильности свойств пленок, полученных из этой пленкообразующей системы, при длительном температурном воздействии увеличивается срок службы газового датчика.

На рисунке 1 представлена структура пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ с различным соотношением ионов аммония к ионам олова золь-гель методом. Фотографии получены на оптическом микроскопе МПЭ-11. Из рисунка 1 видно, что в отсутствие гидроксида аммония (рисунок 1 (а)) на пленке не обнаруживается регулярных структур. При добавлении ионов аммония начинают формироваться некие структуры, форма и размер которых зависит от относительного количества ионов олова $\text{N}(\text{Sn})$ и ионов аммония $\text{N}(\text{NH}_4)$.

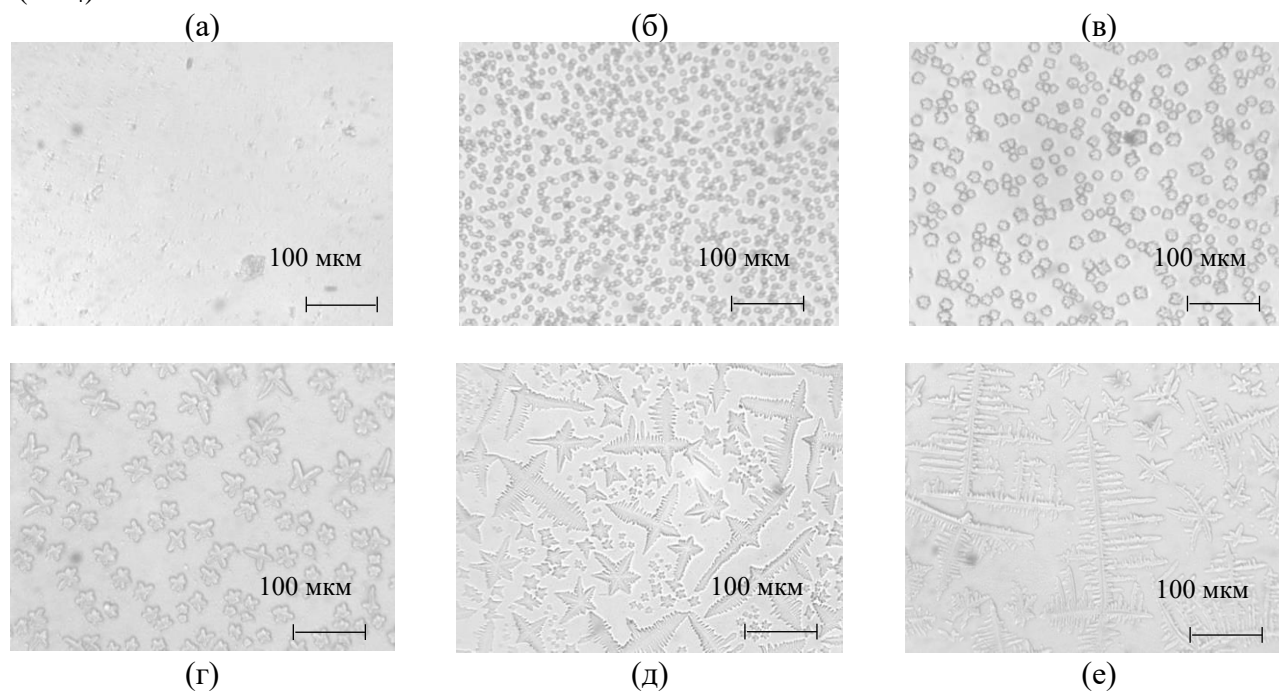


Рис. 1. Структура пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ золь-гель методом, с различным количеством NH_4OH на 100мл раствора: а) – без добавления NH_4OH ; б) – 0,1 мл; в) – 0,2 мл; г) – 0,4 мл; д) – 0,8 мл; е) – 1,6 мл.

При $N(\text{Sn}) > N(\text{NH}_4)$ формируются структуры напоминающие шестилепестковый цветок (рисунки 1 (б,в,г)). Средний размер синтезированных структур увеличивается от 10 до 40 мкм с увеличением содержания ионов аммония.

При $N(\text{Sn}) \leq N(\text{NH}_4)$ преобладает образование крестообразных структур (рисунки 1 (д, е)). Их размер существенно больше цветочноподобных структур и достигает более 300 мкм.

При соотношении ионов аммония к ионам олова равном 2:1 ($\text{pH}=1,49$) образуются структуры с наибольшим размером.

Чтобы исследовать кристаллическую структуру полученных пленок были проведены измерения на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6. Результаты измерений для пленок, полученных из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ (с 0,8 мл NH_4OH на 100мл раствора), представлены на рисунке 2.

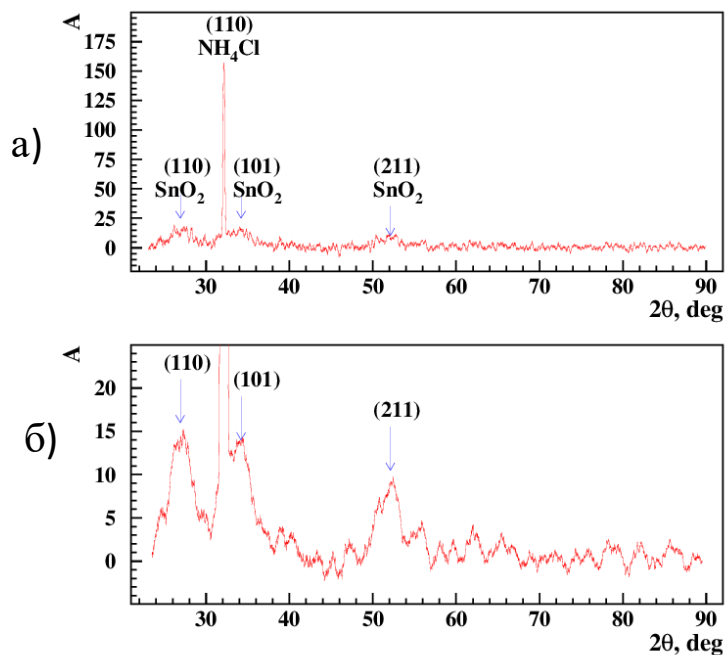


Рис. 2. Рентгенограмма кристаллической структуры пленки, полученной из пленкообразующей системы $\text{SnCl}_4/\text{EtOH}/\text{NH}_4\text{OH}$ (с 0,8 мл NH_4OH на 100мл раствора) золь-гель методом, измеренная на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.

На рисунке 2 (а) виден отчетливый сигнал от кристаллографической плоскости $\text{NH}_4\text{Cl}(110)$. На рисунке 2 (б) представлена та же рентгенограмма, что и на рисунке 2 (а), но с увеличенным масштабом нижней части рисунка. На рисунке выделены сигналы от трех кристаллографических плоскостей $\text{SnO}_2(110)$, $\text{SnO}_2(101)$ и $\text{SnO}_2(211)$.

Средние размеры кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера, которая связывает размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков [2]. Размер кристаллитов SnO_2 составляет 3.6 нм, а размер кристаллитов NH_4Cl – 109 нм.

Таким образом, в формировании синтезированных иерархических структур участвуют SnO_2 и NH_4Cl .

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках программы BR18574141/ПЦФ.

Литература

1. Грачева И.Е., Мошников В.А. Наноматериалы с иерархической структурой пор // Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – 107 с.
2. Maheswari S., Karunakaran M., Chandrasekar L.B., Kasirajan K. Ammonia sensors on the base of gadolinium doped tin oxide thin films and its characterization: Effect of doping concentration // Physica b-condensed matter. – 2021. – V.602. – ID.412477. doi: 10.1016/j.physb.2020.412477.

АДГЕЗИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ К РАЗЛИЧНЫМ ПОДЛОЖКАМ

Ю.М. Евдокимов, А.В. Мещеряков, Р.Н. Диалектов, Т.П. Диалектова
ФГБОУ ВО Академия Государственной противопожарной службы МЧС России
129366, Россия, г. Москва, ул. Бориса Галушкина д.4
E-mail: evdokur@mail.ru

Исследовано сцепление малоразмерных частиц сажи (гидрофобны, электризованы), образующихся при пожарах и порошка хлорида калия, используемого при тушении пожаров с различными подложками (древесина сосны, березы, алюминиевая фольга). Выбор объектов исследования диктовался актуальностью проблемы, ибо сажа (технический углерод) является одним из основных факторов изменения климата земли, эмиссия сажи в атмосферу достигает сотен миллионов тонн в год. С другой стороны, сажа широко используется при производстве шин, красок, аккумуляторов, катализаторов, порошков для заправки картриджей.

Оценено адгезионное сродство Ас частичек хлорида калия к подложкам (древесина, алюминий) по отношению числа удаленных частичек при действии ударника [1-3] к общему числу частичек до их удаления (отрыва), находившихся на поверхности подложки. Ас составило от 21% для системы KCL-алюминий до 50,4 % для KCL-сосна. При сцеплении сажевых частичек с писчей бумагой, адгезионная прочность на отслаивание Ао при отслаивании от бумаги, сдублированной липкой лентой с сажевым слоем ($A_o = P/v$, где P-приложенная нагрузка; v- ширина отслаиваемой липкой ленты) составила 2,0 -11, 3 Г/см в зависимости от типа сажевых частиц (при сгорании бересты, сосны, березы, резины) при скорости отслаивания 0, 003 м/сек.

Адгезионное взаимодействие малоразмерных частичек, определенное по методикам [1-3] обусловлено силами различной природы (капиллярных, межмолекулярных, электростатических, механических, иногда проявления водородных связей, химических, включая силы Казимира [2-5]).

Отдельно приводится анализ основных положений адгезии, имеющих место при формировании и нарушении покрытий на различных подложках:

- подобное склеивается с подобным (правило Дебройна);
- чисто адгезионное разрушение маловероятно (Vikerman J.J.);
- двойной электрический слой (молекулярный конденсатор) образуется при контакте тел, а не при его нарушении (гипотеза Дерягина Б.В., экспериментальное подтверждение Mac Farland, Ю. Евдокимов);
- добиться прилипания проще, чем избавиться от него (Кабанов В.А., Евдокимов Ю.М.);
- наблюдение за любым объектом является взаимодействием, которое меняет состояние и объекта, и наблюдателя, то есть все связано со всем и возникает возможность взаимодействия объектов без непосредственного контакта (квантовая механика Хью Эверетта);
- возможности химического связывания адгезива и подложки не такое уж редкое явление (особенно в наносистемах), как считалось ранее;
- относительно взаимодействия типа “ключ-замок” нередки ситуации, когда замок один, а ключей несколько (и отмычку можно подобрать) и напротив, один ключ может подходить к нескольким замкам.

Результаты работы могут быть приложимы для оценки адгезионной способности самых различных частичек (вулканическая пыль, угольная, мучная, древесная, лунная, марсианская), так как законы физики и химии работают не только в земных условиях.

Литература

1. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков // 1976, Химия, М. -431 с.
2. Martin J.W. et al. Soot Inspection: Carbonaceous nanoparticle formation in flames // Process in Energy and Combustion Science, Vol 88, January 2022, 100956; <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100956>.
3. Евдокимов Ю.М. Адгезия. От микро- и макроуровня к наносистемам: монография. – М.: ФГБОУВПО МГУЛ, 2011.-208 с.
4. Zhen Gu. et al. Understanding Surface Adhesion un Nature: A Peeling Model // Adv. Sci. 2016, 3, 1500327; DOI: 10.1002/advs.201500327.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКТОПЛАСТОВ

Е.Ф. Кудина

*Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»,
Гомель, Беларусь*

*Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем
им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси», Гомель, Беларусь*

E-mail: kudina_mpri@tut.by

Развитие современной техники предъявляет повышенные требования к физико-химическим и механическим свойствам композиционных материалов, обеспечивающих их устойчивость к различным температурам, влажности и агрессивным средам, а также прочности и пластичности, совокупность которых определяет эффективность использования материалов на их основе в конструкциях. Широкое применение эпоксидных смол в качестве органического связующего обусловлено их высокими физико-механическими свойствами. Однако при этом эпоксидные смолы относительно хрупки, склонны к растрескиванию и недостаточно прочны при ударе.

Одним из направлений решения данных проблем может быть:

1 – обеспечение эластичности композиционных материалов на основе эпоксидных смол введением органических компонентов и получения многокомпонентной комбинированной матрицы;

2 – повышение прочности материалов введением в их состав минеральных наполнителей.

Функционализация эпоксидной смолы (ЭС) снижает хрупкость связующего и обеспечивает эластичные свойства [1, 2]. Введенные минеральные добавки эффективно воздействуют на структурные параметры исходных и функционализированных эпоксидных смол [2, 3]. Функционализирующими реагентами являлись фенолоформальдегидная резольная смола (ФФС) и бинарный феноло-каучуковый компонент (ФФС/каучук – ФФСК), который представляет раствор каучука и модифицированной фенолоформальдегидной смолы в органическом растворителе. В качестве наполнителей ЭС и комбинированных органических матриц применяли высокодисперсные силикатсодержащие продукты (шунгит, ценосферы и синтезированный железосодержащий гибридный наполнитель на основе эпоксидносилкатной матрицы (эпоксисиликат железа)) [4].

Получены составы композиционных материалов на основе исходной и функционализированной ЭС для формирования покрытий на металлических поверхностях. Исследовано влияние концентрационного соотношения органических компонентов комбинированной матрицы, типа и содержания наполнителя на процессы отверждения композиций и физико-механические свойства гибридных материалов. Показано влияние технологических условий процесса структурообразования композиции и физико-химического взаимодействия компонентов матрицы и состава дисперсных продуктов на структуру и свойства структурно организованных гибридных материалов и покрытий на их основе.

Функционализация олигомера ЭС. Экспериментальные исследования показали, что при введении в олигомер эпоксидиановой смолы ФФС или бинарного компонента ФФС/каучук образуются агрегативно устойчивые гомогенные композиции в широком диапазоне концентрационных соотношений. Отвержденные композиции на основе бинарного связующего характеризуются более низкими значениями модуля упругости.

При оптимизации концентрационных соотношений компонентов композиций и технологических режимов получения покрытий на основе функционализированной эпоксидной смолы установлено, что при формировании покрытий при $T=180^{\circ}\text{C}$ качество и характеристики материала улучшаются при уменьшении концентрации полиэтиленполиамина в составе композиции. При термическом отверждении композиции формируется гомогенный материал

без фазового расслоения. Анализ изменения адгезионной прочности к стали покрытий, полученных на основе ЭС, функционализированной компонентом ФФС/каучук, показали, что более высокой адгезионной прочностью обладают составы с содержанием ЭС до 60% и сформированные при 180°C без полиэтиленполиамиона. Отверждающим реагентом в данной системе выступает присутствующая ФФС.

Изучение деформационно-прочностных свойств объемных образцов позволило установить, что образцы из ЭС разрушаются при деформации 6,0-6,5%, а образцы из ЭС, функционализированной компонентом ФФС/каучук, при деформации 40%. Установлено, что образцы на основе функционализированной ЭС после снятия напряжения способны восстанавливать практически первоначальный размер, что свидетельствует о значительном повышении упругости материала в сравнении с материалом, полученным на основе исходной ЭС.

Анализ изменения микротвердости композиций показывает, что функционализация ЭС приводит к некоторому повышению микротвердости комбинированной органической матрицы. Наибольшее увеличение микротвердости достигается при функционализации ЭС фенолокаучуковым компонентом.

Улучшение физико-механических свойств отвержденного комбинированного связующего происходит вследствие полимеризации органических компонентов с образованием межмолекулярных связей между образующимися полимерными фазами.

Влияние силикатсодержащих наполнителей на свойства ЭС-связующих. Установлено, что введение в композиты исследуемых силикатсодержащих наполнителей улучшает их физико-механические характеристики. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение дисперсных силикатсодержащих наполнителей в эпоксидную смолу приводит к увеличению прочности композитов: шунгита – до 34%, эпоксисиликата железа – до 27%, ценосфер – до 14%. Наблюдаемый рост физико-механических показателей связан с микродисперсионным упрочнением матрицы. Наибольшее повышение прочности композита при введении шунгита обусловлено многокомпонентным составом данного наполнителя, включающего ряд наноразмерных компонентов. Анализ влияния состава наполнителей на микротвердость композиций на основе ЭС показал, что введение ценосфер повышает микротвердость до 30%, эпоксисиликата железа – до 29%, шунгита – до 28%. Применение силикатсодержащих наполнителей в комбинированном связующем позволяет увеличить прочность материала при сжатии до 5% без ухудшения эластичности.

Таким образом, улучшение физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидиановой смолы возможно при использовании двух технологических приемов: 1 – функционализации исходного связующего с получением комбинированных органических матриц, 2 – модифицировании связующего силикатсодержащими наполнителями. На основании установленных закономерностей получены гибридные многофункциональные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, которые могут использоваться в качестве защитных покрытий для металлических поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T21УЗБГ-012).

Литература

1. Sergienko V.P., Bukharov S.N., Kudina E., Dutescu C.M., Ramadan I. Review on Materials for Composite Repair Systems // Non-destructive Testing and Repair of pipelines / Ed. by E.N. Barkanov, A. Dumitrescu, I.A. Parinov. Springer International Publishing, 2018. Pp. 269-189.
2. Kudina H.F., Bukharov S.N. and Sergienko V.P. Composite Materials Intended to Repair Mechanochemical Defects in Pipelines // In: Advances in Engineering Research. Vol. 26 / Ed. by V.M. Petrova. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. Ch. 3. Pp. 107-172.
3. Кудина Е.Ф. Получение и свойства комбинированных эпоксидных покрытий // Вестник Фонда фундаментальных исследований. 2017. № 4. С. 11-25.
4. Kudina E.F. Synthesis and Properties of Dispersed Hybrid Materials Based on a Silicate Matrix // Glass Physics and Chemistry. 2012. Vol. 38, № 1. P. 172-179.

ПОКРЫТИЯ ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА И ТИТАНАТА НИКЕЛЯ

О.В. Прокопова¹, И.В. Фадеева², Е.В. Волчкова¹, В.Ю. Евдокимов², С.П. Ющенко³

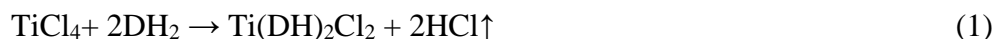
¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет", пр. Вернадского д.86, Москва, 119571, Россия;

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Ленинский пр., д.49, Москва, 119334, Россия;

³Институт прикладной физики, ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Молдова
E-mail: olgaprokopova1998@mail.ru

Диметилглиоксим образует прочные внутрикомплексные соединения с рядом переходных металлов. Впервые диметилглиоксимат никеля ($[\text{Ni}(\text{DH})_2]$) (I) был получен и описан Л.А. Чугаевым и используется в аналитической химии для определения никеля [1]. Благодаря присутствию в $[\text{Ni}(\text{DH})_2]$ атомов азота и кислорода, содержащих неподеленные электронные пары, $[\text{Ni}(\text{DH})_2]$ может взаимодействовать с кислотами Льюиса, такими как хлориды сурьмы, висмута, титана [2,3]. Образующиеся при этом гетерометаллические координационные соединения (ГКС) могут быть использованы для нанесения оксидных покрытий.

Нами синтезированы в хлороформе соединение (II) DH_2 с TiCl_4 . Взаимодействие исходных реагентов происходило в соответствии с реакцией (1):



В пользу протекания реакции (1) свидетельствуют выделение кислых паров в процессе реакции, а также изменение цвета реакционной смеси. Образовавшееся соединение титана с DH_2 охарактеризовано методами ИК спектроскопии, РФА, термического анализа. Согласно данным элементного химического анализа, соотношение элементов $\text{Ti}:\text{N} = 1:4$, что подтверждает предложенную в уравнении (1) химическую формулу. По данным ИК-спектроскопического исследования, в состав синтезированного соединения входят оксимные группы NOH , группы CH_3 , регистрируются связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{Ti}-\text{O}$, $\text{Ti}-\text{Cl}$.

В результате термического разложения при 850°C происходит образование рутила (оксида титана), что подтверждено данными РФА продукта пиролиза.

Изучена растворимость II в различных растворителях, показано, что соединение не растворимо в хлороформе, этаноле, других спиртах, лучше растворяется в ДМФ, ДМСО. Водой разлагается с образованием белого осадка.

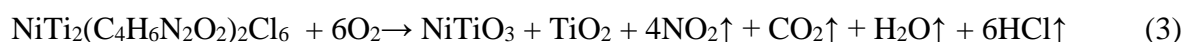
Раствор II в ДМСО наносили на поверхность корунда кистью, затем сушили в сушильном шкафу при 150°C и снова наносили слой раствора. Процедуру повторяли 5 раз, после чего проводили термообработку нанесенного покрытия в муфельной печи при 800°C в течение 2 часов. СЭМ-изображение поверхности демонстрирует, что сформировалось однородное покрытие толщиной до 3-5 мкм. По данным РФА поверхности покрытия поверхность представлена практически однофазным рутилом.

Таким образом, синтезированное соединение II может быть использовано для нанесения тонких покрытий из диоксида титана.

Темплатным синтезом с использованием в качестве темплата $\text{Ni}(\text{DH})_2$ было синтезировано соединение с соотношением $\text{Ni}:\text{Ti} = 1:2$ (III) согласно уравнению (2):



Полученное соединение (III) также охарактеризовано элементным химическим анализом, РФА, ИК спектроскопией, термическим анализом. Установлено, что соотношение металлов $\text{Ni}:\text{Ti} = 1:2$. Результатом пиролиза при 800°C является образование титаната никеля состава NiTiO_3 (уравнение 3):



Покрытие наносили в виде раствора в ДМСО аналогично вышеописанному. Нанесенное покрытие подвергали пиролизу на воздухе в муфельной печи при 850 °С в течение 2 часов. По результатам РФА получено покрытие состава $\text{NiTiO}_3 + \text{TiO}_2$.

Покрытия из оксида титана и титаната никеля, получены пиролизом координационных соединений. Использование в качестве прекурсоров ГКС позволяет получать тонкие равномерные покрытия с заданным фазовым и элементным составом.

Таким образом, синтезированные соединения II и III перспективны для нанесения покрытий на керамические субстраты.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-01176-23-00.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Литература

1. Чеботарев, О. М., Щербакова, Т. М., Гузенко, О. М., Снігур, Д. В., Чеботарёв, А. Н., Щербакова, Т. М., ... & Снігур, Д. В. (2020). Аналитическая химия. Ч. 1. Качественный и количественный химический анализ.

2. Гандзий, М. В., Цапков, В. И., & Самусь, Н. М. (1991). Сурьму-или висмут-содержащие диоксиматы никеля (II) или меди (II). Журнал неорганической химии. Т. 36, № 9: 2297–2300.

3. Chandra, R., & Singh, R. R. (1992). Reaction of Titanium Tetrachloride with Nickel (II) Bischelates of Some Oximes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 22(2-3), 311-320.

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ

Н.М. Сергеева, С.П. Богданов

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), 190013. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

E-mail: Alnserg41@mail.ru

В настоящее время предложен уникальный метод синтеза такого незаменимого для электроники будущего материала, как карбид кремния (SiC) с превосходными свойствами [1]. Особенностью метода [1] является то, что при условиях синтеза эпитаксиальных слоёв (ЭС) SiC на Si [111] формируется монокристаллический слой в виде слоистой структурной модификации SiC преимущественно со структурой 3C- поли типа (буква С соответствует SiC кубической модификации, цифра 3 перед буквой соответствует количеству бислоёв Si-C, составляющих периодичность в направлении плоскости подложки [111]). На поверхности монокристаллического SiC присутствует углерод, а в приповерхностном слое подложки Si формируются поры с интервалом размеров от долей микрона до десятков нанометров, способствующих росту монокристаллических ЭС 3C-SiC [1,2]. Итак, при рассмотрении структуры: ЭС 3C-SiC - пористый промежуточный слой с диэлектрической проницаемостью

- монокристаллический Si (подложка) предположили, что исходный Si разного структурного совершенства может влиять и на структурное упорядочение пористого слоя, а также на отражательную способность в инфракрасном (ИК) диапазоне ЭС 3C-SiC, выращенных на подложках Si [111]. Поэтому необходимо было продолжить начатое в [3] изучение выращенной поликристаллической (ПКР) плёнки на поверхности ЭС 3C-SiC на Si и её влияние в процессе роста на структуру ЭС 3C-SiC методом спектроскопии отражения в ИК диапазоне. Поскольку процесс выращивания ПКР плёнки в водном коллоидном растворе (ВКР) связан с диффузионными и адсорбционными явлениями.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния адсорбционного модифицирования слоёв SiC(111) приповерхностным слоем ПКР плёнки, выращенной в ВКР.

Таблица 1. Сравнение основных свойств КОФ-1000 и КДБ-10 одинаковой ориентации [111].

Характеристика	КОФ-1000	КДБ-10
Метод получения	в ядерном реакторе	метод Чохральского
Электрическое сопротивление, Ом	1000	10
Химическая чистота, масс. %	сверх чистый выше 99,999	99,99
Легирующий элемент (ЛЭ)	фосфор	бор
Переход ЛЭ в слой SiO ₂	не переходит	диффузионный
Влияние легирующего элемента (ЛЭ) на окисление	легко окисляется	окисляется
Интенсивность окисления до SiO ₂	зависит от концентрации ЛЭ, ионов гидроксила, кислорода, натрия, температуры	зависит от концентрации ЛЭ, ионов гидроксила, кислорода, натрия, температуры
Тип проводимости	электронная, <i>n</i>	дырочная, <i>p</i>
Геометрия пор	колоннообразная	губчатая
Усреднённый диаметр пор, мкм	0,2 - 1,0	от долей до 10 ⁻⁴
“Память” матричной структуры	существует	существует

Оксидные плёнки на поверхности ЭС 3С-SiC обладают помимо электроизоляционных свойств, высокой адсорбционной способностью. Их полезность на Si впервые была доказана египетско-американским физико-химиком М. Аталла (1924-2009 г.ж.) - пионером в области полупроводников при изготовлении в 1959 г. транзистора: металл – SiO₂ – полупроводник.

Материалы. Использовались подложки Si *n*- и *p*-типа проводимости, изготовленные на Si электронного качества (так называемый “электронный кремний”) КОФ-1000 и солнечного качества (так называемый “электронный кремний”) КДБ-10, соответственно (таблица 1).

Основные технологические условия синтеза ЭС SiC на Si представлены в таблице 2.

Таблица 2. Технологические условия получения эпитаксиальных слоёв SiC на кремнии.

Тип Si	Температура роста, °С	Время роста, мин	Давление атмосферы CO+SiH ₄ , Torr	Скорость потока, см ³ /мин	Толщина слоя SiC, нм
КОФ-1000	1250	5	0,6	14	90
КДБ-10	1250	20	0,6	14	120

Методика адсорбционного модифицирования поверхности ЭС 3С-SiC на исследуемых Si подложках разного структурного совершенства

Методика включала стадии:

1. Приготовление ВКР [3].
2. Выращивание на поверхности подложек поликристаллической плёнки (ПКР плёнки). Для этого подложки помещались в ВКР и выдерживались до образования ПКР плёнки на поверхности Si подложек [3]. Процессу выращивания ПКР плёнки предшествовало образование и рост диоксида кремния (SiO₂) на поверхности ЭС 3С-SiC.
3. Удаление выращенных слоёв SiO₂ и ПКР плёнки с поверхности подложек [3].

Модифицирование слоя SiC приповерхностным слоем ПКР плёнки, предварительно выращенной в ВКР при нормальных условиях, проводилось избирательным притяжением атомов из приповерхностного слоя ПКР плёнки в верхний двойной слой SiC, образуя связь атомов поверхности SiC с притянувшими атомами из приповерхностного слоя ПКР плёнки.

Ранее нами в работе [4] было измерены и исследованы спектры ИК отражения от поверхности модифицированных МЭС 3С- SiC на Si в диапазоне волновых чисел (ВЧ) от 200 до 3600 см⁻¹, (диапазон длин волн λ от 50 мкм до 2,8 мкм). Спектры отражения от МЭС, независимо от марки Si, представлены широкой полосой во всём измеряемом диапазоне ВЧ.

Широкая полоса отражения света от поверхности МЭС в измеряемом диапазоне ВЧ имеет максимальную интенсивность: аномально высокую свыше 60 000 ус.ед. (КОФ -1000) при ВЧ от 2100 см⁻¹ до 2200 см⁻¹ (от 4,8 мкм до 4,5 мкм); 24000 ус.ед. (КДБ-10) при ВЧ от 2000 см⁻¹ - 2800 см⁻¹ (от 5 мкм до 3,6 мкм). Широкие полосы обусловлены повреждением ЭСв структуре 3С-SiC поскольку у кремния, по аналогии с другими соединениями, существует структурная “память”. Поэтому в упомянутой выше структуре ЭС 3С-SiC - пористый промежуточный слой - Si (подложка) постоянно идёт вакансионный перенос ионов Si в промежуточный слой. Вакансионный перенос Si приводит к структурному упорядочению и постоянному изменению электрофизического состояния Si_xC нестехиометрического состава и отменить его невозможно [5, с.390]. Это приводит к ИК рассеянию от повреждённых ЭС.

Литература

1. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоёв карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства // Конденсированные среды и межфазные границы, 2022. Т. 24, №4. С. 407-458.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Новый метод твёрдофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент. // Физика твёрдого тела. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1188-1195.
3. Богданов С.П., Сергеева Н.М. Нитевидные поликристаллы Na₂SO₄/Cd_{0,1}Zn_{0,9}S:Cu,Ag на поверхности нового материала Si/(нано SiC) // Известия РАН. МТТ. 2020, №1, с. 57-67.
4. Сергеева Н.М., Богданов С.П. Новый полупроводниковый материал для оптоэлектроники. // Перспективные технологии и материалы: Материалы МНПК, 21-23 сентября 2022 г. Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2022. 440с.
5. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. 1968. 477с. М.: Высшая школа.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, Е.А. Ермакова

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский просп., д.49*

E-mail: strelnikova9372@gmail.com

Муллит (3Al₂O₃·2SiO₂), благодаря высокой тугоплавкости, химической стойкости, твердости и прочности, вызывает большой интерес как покрытие для керамики на основе карбида кремния. Кроме того, ТКЛР муллита близок к ТКЛР карбида кремния, что минимизирует термические напряжения, возникающие в результате изменения температур, и уменьшает возможности отслаивания покрытия.

Использование золь-гель технологии позволяет получать чистые, однородные по структуре наноразмерные порошки муллита при достаточно низкой температуре, поэтому муллит синтезировали золь-гель методом, используя Al(NO₃)₃·9H₂O, высокодисперсный кремнезем «белую сажу» (БС-120), гелеобразователь – поливиниловый спирт (ПВС). Температура синтеза муллита составляла 1200°С, выдержка 2ч. Муллит смешивали с порошком карбида кремния, имеющего различный размер частиц: SiC M14 (10–14 мкм), SiC M50 (45–50 мкм), SiC F150 (70 –150 мкм). Соотношение муллит:SiC брали 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 (таб. 1).

Таблица 1. Номера составов

Соотношение муллит:SiC	Номер состава при содержании SiC		
	M14	M50	F150
50:50	1	5	9
60:40	2	6	10
70:30	3	7	11
80:20	4	8	12

Составы с глиноземом марки Г-00 (*) в количестве 10% от суммарной массы готовили для связывания образующегося кремнезема. Свойства покрытий изучали на образцах, обожженных при 1500°C 2 часа. (таб. 2).

Таблица 2. Свойства образцов при различных соотношениях муллит:SiC

Состав	W, %	Прочность, МПа	Состав	W, %	Прочность, МПа
1	22,83	20,13	1*	25,75	10,32
2	20,00	34,89	2*	21,59	12,94
3	14,86	42,51	3*	13,79	29,12
4	3,95	51,12	4*	11,23	30,63
5	17,07	17,48	5*	28,75	10,52
6	12,85	23,42	6*	27,19	14,84
7	8,96	39,14	7*	15,54	26,32
8	3,95	50,34	8*	11,89	29,15
9	17,33	14,81	9*	44,45	10,32
10	15,38	20,73	10*	40,45	11,66
11	14,91	38,11	11*	24,36	19,23
12	14,43	42,51	12*	15,86	23,58

Защитные покрытия, содержащие золь-гель порошки муллита (80%) и высокодисперсный SiC (20%) имеют лучшие показатели свойств независимо от размера частиц карбида кремния и введения добавки глинозема.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №075-01176-23-00.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ZnO

В.А. Ткачук, Е.С. Лютова, А.А. Бузаев, Л.П. Борило

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36,
Томск, 634050*

E-mail: tk_valeria@bk.ru

Ежегодно хирургическим путем устанавливается большое количество ортопедических имплантатов, изготовленных из сплавов титана и кобальта. Конечной целью металлических имплантатов является получение биоактивной фиксации между имплантатами и нативной окружающей костью. Медицинский титан обладает хорошей биосовместимостью и отличными механическими свойствами, за исключением отсутствия биоактивных поверхностных свойств. Несмотря на его успешное использование, все еще есть возможности для улучшения в отношении более быстрого заживления костей. Кальций-фосфатные покрытия известны своей биосовместимостью и остеокондуктивными свойствами. Они широко используются в качестве материала для покрытия металлических имплантатов [1]. Использование различных

модифицирующих добавок, таких как цинк и кремний поможет увеличить биосовместимые свойства материала [2]. Целью данной работы было получение золь-гель методом и исследование кальций-фосфатных покрытий с добавкой оксида цинка.

Кальций-фосфатные покрытия были получены из пленкообразующих растворов (ПОР) золь-гель методом. В этом методе алкоксид металла растворяют в воде или спирте и превращают в золь путем гидролиза или алкоголиза [3]. Для получения тонкой равномерной пленки, раствор должен обладать определёнными свойствами, такими как, постоянное значение вязкости, отсутствие осадка, кроме того, он должен иметь достаточное количество функциональных групп для фиксации пленки на поверхности подложки. В качестве подложки использовали пластины из монокристаллического кремния. Для получения пленок, обладающих набором необходимых свойств, были исследованы различные соотношения концентраций исходных компонентов: тетраэтоксисилан с концентрацией от 0,1 до 1 моль/л, концентрация фосфорной кислоты, нитратов кальция и цинка была взята в диапазоне от 0,08 до 0,1 моль/л, в качестве растворителя использовали этиловый спирт. Содержание оксида цинка в пересчете на ZnO было в диапазоне от 2 до 20 масс. %, с концентрацией нитрата цинка от 0,08 до 0,1 моль/л.

В ПОР с массовым содержанием оксида цинка более 10 масс. % и концентрацией нитрата цинка больше 0,1 моль/л, наблюдалось выпадение осадка в течении 24 часов. Понижение концентрации нитрата цинка до 0,08 моль/л и массовым содержание с оксида цинка до 2 масс. %, позволило получить ПОР стабильные в течении 3 и более суток. Увеличение концентрации тетраэтоксисилана от 0,1 до 0,4 моль/л в растворе с массовым содержанием оксида цинка 2%, увеличивает стабильность раствором до 4-5 суток. Получить пленки из таких растворов не удалось, из-за малого количества функциональных групп, необходимых для сцепления с подложкой. Для улучшения сцепления пленки с материалом подложки, было увеличена концентрация тетраэтоксисилана от 0,5 до 0,8 моль/л с массовым содержанием оксида цинка так же 2 масс. %. Оптимальная концентрация фосфорной кислоты, используемой одновременно и как источник оксида фосфора, и как катализатор процессов гидролиза и алкоголиза, составляет 0,08 моль/л, поскольку при увеличении концентрации увеличивается скорость процессов, происходящих в растворе, что уменьшает время жизни раствора. Соотношения Ca/P в конечном материале, должно быть максимально приближено к натуральной костной ткани (1,57) была выбрана концентрация нитрата кальция, равная 0,08 моль/л.

Получение равномерных пленок возможно после созревания ПОР. О созревании раствора свидетельствует постоянное значение вязкости раствора, которое принимает раствор со временем. В таблице 1 представлены постоянные значения вязкости растворов с выбранными концентрациями исходных веществ. По таблице видно, что вязкость раствора увеличивается с увеличением концентрации тетраэтоксисилана.

Таблица 1. Концентрации исходных реагентов для получения плёнкообразующих растворов.

Шифр состава	$C((C_2H_5O)_4Si)$, моль/л	$C(Ca(NO_3)_2)$, моль/л	$C(Zn(NO_3)_2)$, моль/л	$C(H_3PO_4)$, моль/л	η , мм ² /с
Si_0,5	0,5	0,08 моль/л	0,08 моль/л	0,08 моль/л	2,13
Si_0,6	0,6				2,25
Si_0,7	0,7				2,28
Si_0,8	0,8				2,31

Раствор наносили на подложки с помощью центрифуги, со скоростью вращения 3000 оборотов в минуту. Толщина полученных пленок была измерена методом эллипсометрии и принимает значения от 62 до 75 нм.

Далее полученные покрытия подвергали термической обработке. Сушка при 60 °С, в течении часа и последующий отжиг при 800 °С в течении трех часов. Сушка необходима для удаления растворителя и физически связанной воды. Во время отжига при нагревании от 100 °С до 500 °С происходит удаление нитрогрупп, сгорание спирта и продуктов

термоокисления этоксигрупп. При температуре 600 °С до 800 °С происходит переход аморфных структур в кристаллические. Методом ИК-спектроскопии, был проведен качественный анализ, полученных материалов: полосы в областях 1027-1078; 794-801; 450-483; 400-420 см⁻¹ характерных для связей P=O; Si-O-Si; Zn-O; Ca-O.

Метод рентгенофазового анализа, показал наличие в образце кристаллической фазы псевдололланита, который позволяет формировать кальций-фосфатные покрытия с пластинчатой структурой, что обеспечивает улучшенные прочностные свойства и повышенную способность покрытий в остеоинтеграции.

Профиль линейного распределения элементов, полученный с использованием сканирующей электронной микроскопии, показывает, что элементы во всех образцах распределены равномерно (рисунок 1.)

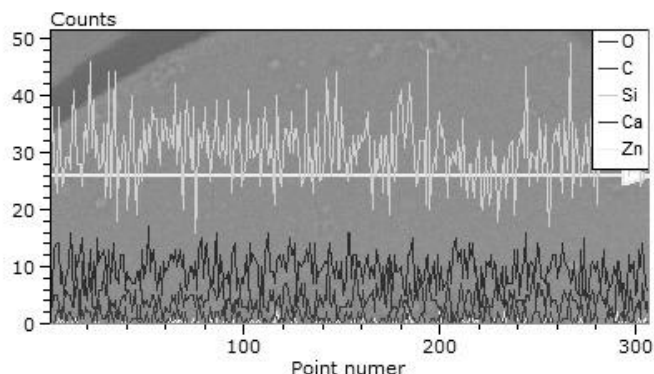


Рис. 1. Типичный профиль линейного распределения элементов в образце.

Таким образом, был подобран оптимальный состав для получения тонкоплёночных кальций-фосфатных материалов. Определены стадии формирования материала, фазовый состав и распределение элементов по его поверхности.

**Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).*

Литература

1. Anil S., Venkatesan J., Shim M.S., Chalisserry E.P., Kim S.-K. Bone response to calcium phosphate coatings for dental implants // Bone Response to Dental Implant Materials, 2017. P. 65-88.
2. Lyutova E.S., Borilo L.P., Chen Yu.-W., Kozik V.V. Influence of composition and preparation conditions on the structure and properties of composite materials TiO₂SiO₂/CaO with a spherical particle shape based on tokem-200 cationic exchange // ACS Omega. 2021. Vol. 6, № 23. P. 21104-21112.
3. Ehsan K., Wanich. S. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application // Advances in Materials Science and Engineering. 2021. P. 1-21.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

F		Бойко А.А.	75
Fang Dong	10	Бойнович Л.Б.	64, 84
N		Бондарь Е.А.	100
Nguyen Chi Vãn	55, 62	Борило Л.П.	109
R		Бузаев А.А.	109
Ruzimuradov Olim	10	Буслаев Г.С.	4
S		В	
Shilova Olga	10	Васильева Е.Д.	56
A		Виладчева Ю.Ю.	7
Агафонов А.В.	10	Витязь П.А.	42
Алексеев В.А.	71	Возняковский А.А.	16
Альшаник Л.П.	53	Возняковский А.П.	16
Андрианов Н.Т.	108	Волченкова В.А.	95
Антропова Т.В.	90	Волчкова Е.В.	105
Арляпов В.А.	66, 68	Воротилов К.А.	23
Астапов А.Н.	33, 35, 36	Вошиков В.И.	26, 62, 86, 98
Афиногенов Г.Е.	53	Г	
Афиногенова А.Г.	53	Гайнутдинов Р.В.	30
Б		Генералов Р.К.	16
Балабанова Е.А.	20, 72	Гирсова М.А.	90
Баньковская И.Б.	40, 85	Глебова И.Б.	26, 76, 86
Баринов С.М.	95	Голубева Н.К.	59
Батищева Е.В.	12	Горшков А.И.	88
Батлуцкая М.Ю.	74	Горшкова Ю.Е.	26
Богданов С.П.	22, 93, 106	Гребенщикова Е.А.	48

Гречишников Н.В.	43	Ермакова Е.А.	108
Грязнов А.Н.	28, 78	Ерофеевская Л.А.	56
Губанова Н.Н.	48, 89	Ефимова Л.Н.	26
Д		Ж	
Дабижа О.Н.	52	Жачкин С.Ю.	31
Давыдова О.В.	75	Жданова М.А.	64
Данильченко К.Д.	91	Жестков Б.Е.	33
Демидов В.Н.	76	З	
Диалектов Р.Н.	102	Земнухова Л.А.	74
Диалектова Т.П.	102	И	
Диденко А.А.	33	Ибраимова С.А.	100
Дмитриева Е.А.	100	Иванов А.Н.	56
Долгин А.С.	93	Иванова А.Г.	59
Долматов В.С.	28, 78	К	
Долматов В.Ю.	13	Калинин А.В.	16
Домантовский А.Г.	84	Калита В.И.	95
Дробышевская Н.Е.	75	Канева М.В.	12
Дронова Н.Г.	88	Клечковская В.В.	74
Дубровский А.Р.	38	Коваленко Д.Л.	91
Е		Ковальчук А.А.	14, 82
Евдокимов В.Ю.	105	Коловертнов Д.В.	40, 85
Евдокимов Ю.М.	102	Комендантов А.Ю.	26
Евдокимова Е.Н.	79	Комлев Д.И.	95
Ежовский Ю.К.	81	Кондратенко Ю.А.	26, 59, 79
Емельяненко А.М.	64, 84	Кононова С.В.	74
Емельяненко К.А.	64, 84	Коробейникова Ю.Л.	14
Епимахов В.Н.	70	Кочина Т.А.	4, 26, 59, 79

Красильникова Л.Н.	26, 55, 56,	Матвеев В.А.	24, 48, 89
	71, 98	Матуляк А.И.	36
Краснов К.А.	26,76	Мелешко А.А.	53
Крутько Н.П.	42	Мещеряков А.В.	102
Крылова Ю.В.	7	Мигунова А.В.	74
Кудина Е.Ф.	103	Михайлова Т.А.	52
Кузина Е.А.	64, 84	Михальчук В.М.	61
Кузнецов А.А.	30	Могила Т.Н.	61
Кузнецов С.А.	18, 38	Москвин И.Г	7
Кузнецова Ел.Л.	33	Мурсалова С.А.	66
Кузнецова Л.С.	66, 68	Н	
Кузнецова С.А.	46, 50	Назин М.А.	45
Кульбицкая Л.В.	42	Неверовская А.Ю.	16
Курбатов А.С.	33	Никитин К.Д.	12
Куриленко Л.Н.	90	Никишина Е.Е.	43
Кычкин А.К.	5, 56	Николаев А.Н.	85
Л		О	
Ланцова Е.А.	65	Овсеенко Л.В.	42
Лебедев И.А.	100	Окунев М.А.	38
Лебедев М.П.	5, 56	Орлова М.И.	76
Лопатин С.И.	20	П	
Лыга Р.И.	61	Погодин В.А.	35
Лютлова Е.С.	109	Подденежный Е.Н.	75
М		Подзорова Л.И.	43
Маевский А.А.	91	Полетаев К.А.	86
Малков А.А.	51	Полякова И.Г.	20, 72
Мальцев А.А.	30	Прокопова О.В.	105

Прокофьев М.В.	36	Сукманов И.В.	35
Прохоркина О.В.	88	Сучков В.С.	7
Р		Т	
Радюк А.А.	95	Теплоногова М.А.	64
Рожков С.С.	14	Терентьева В.С.	36
Рожкова Н.Н.	14	Ткачук В.А.	109
Романов Д.П.	74	Толстой В.П.	12, 53
Ртищева А.С.	35	Трифонов Г.И.	31
С		Тумаркин А.В.	97
Сазонова Я.	89	Тюрнина З.Г.	20, 72, 97
Сапрыкина Н.Н.	74	Тюрнина Н.Г.	20, 72, 97
Саратовский А.С.	90	У	
Сахоненкова А.П.	64	Ульянова Т.М.	42
Семченко А.В.	91	Ф	
Сергеева Н.М.	106	Фадеева И.В.	95, 105
Сигов А.С.	23	Федоров А.Л.	56
Сидский В.В.	91	Федосимова А.И.	100
Синельщикова О.Ю.	97	Фоменко Ю.А.	7
Слесарев Д.С.	28, 78	Фомина А.А.	95
Смешко А.В.	4	Форысенкова А.А.	95
Соколов Г.С.	26, 86	Х	
Соснов Е.А.	51	Халаман В.В.	26, 26
Старцев О.В.	5	Халипова О.С.	46, 50
Степин С.Н.	7	Хамидулин Я.А.	56, 98
Степичев Е.С.	93	Хахомов С.А.	91
Стрельникова С.С.	108	Хорошавина Ю.В.	86
Стручков Н.Ф.	56	Хрипунов А.К.	74

Ц

Цветкова И.Н. 55, 62

Цыганкова Д.И. 97

Ч

Чайка К.Д. 66, 68

Ш

Шарпарь Н.Д. 14

Шилова О.А. 26, 48, 52,
55, 62, 71,
76, 86, 98

Шугуров С.М. 20

Ю

Ющенко С.П. 105

Я

Яблоков М.Ю. 30

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	4
ТЕПЛОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ	
Т.А. Кочина, Г.С. Буслаев, А.В. Смешко.....	4
СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА	
чл.-корр. РАН М.П. Лебедев, д.т.н. О.В. Старцев, к.т.н. А.К. Кычкин.....	5
ГИБРИДНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ	
С.Н. Степин, В.С. Сучков, И.Г. Москвин.....	7
ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
Ю.А. Фоменко, Ю.В. Крылова, Ю.Ю. Виладчева.....	7
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ	
А.В. Агафонов.....	10
Na₅V₁₂O₃₂ NANOWIRE ARRAYS COATED WITH Cu-Cu₂O FOR HIGH PERFORMANCE LITHIUM-ION BATTERY	
Dong Fang, Olim Ruzimuradov, Olga Shilova.....	10
НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ	
В.П. Толстой, К.Д. Никитин, М.В. Канева, Е.В. Батищева.....	12
ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ	
В.Ю. Долматов.....	13
НАНОЧАСТИЦЫ КВАРЦА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД: ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА	
Н.Н. Рожкова, Ю.Л. Коробейникова, А.А. Ковальчук, Н.Д. Шарпарь, С.С. Рожков.....	14
ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СКОНДЕНСИРОВАННОГО МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА	
А.П. Возняковский, А.В. Калинин, А.Ю. Неверовская, А.А. Возняковский, Р.К. Генералов.....	16
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ХАЙ-ТЕК МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ	
С.А. Кузнецов.....	18
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМ BaO-Al₂O₃ И BaO-Al₂O₃-SiO₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	
С.И. Лопатин, З.Г. Тюрнина, Н.Г. Тюрнина, С.М. Шугуров, И.Г. Полякова, Е.А. Балабанова.....	20
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» МЕТОДОМ ГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА	
С.П. Богданов.....	22

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНКИ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	
К.А. Воротилов, А.С. Сигов	23
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ В СКОЛЬЗЯЩЕЙ ГЕОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ	
В.А. Матвеев	24
ЧТО ТАКОЕ МОРСКОЕ ОБРАСТАНИЕ И КАК С НИМ БОРОТЬСЯ	
В.В. Халаман	26
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ОТ МОРСКОГО ОБРАСТАНИЯ В БЕЛОМ МОРЕ	
О.А. Шилова, В.В. Халаман, Т.А. Кочина, Ю.А. Кондратенко, Л.Н. Ефимова, Л.Н. Красильникова, И.Б. Глебова, Г.С. Соколов, В.И. Вошиков, А.Ю. Комендантов, Ю.Е. Горшкова, К.А. Краснов.....	26
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	28
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ «КАРБИД ТУГОПЛАВКОГО МЕТАЛЛА – УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО» И ИМПЕДАНС СПЕКТРОСКОПИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ	
А.Н. Грязнов, Д.С. Слесарев, В.С. Долматов	28
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА	
М.Ю. Яблоков, Р.В. Гайнутдинов, А.А. Мальцев, А.А. Кузнецов	30
ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРАНСПОРТИРУЮЩИХ МЕХАНИЗМОВ ПЛАЗМЕННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ С ОПЛАВЛЕНИЕМ	
С.Ю. Жачкин, Г.И. Трифонов	31
СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ - ZrB_2 НА С/С- SiC КОМПОЗИТЕ	
А.Н. Астапов, А.А. Диденко, Б.Е. Жестков, Е.Л. Кузнецова, А.С. Курбатов.....	33
РАЗРАБОТКА УККМ С КОМБИНИРОВАННОЙ МАТРИЦЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТОЙКОСТИ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ И АБЛЯЦИИ	
И.В. Сукманов, А.Н. Астапов, В.А. Погодин, А.С. Ртищева.....	35
ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА УККМ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО СИНТЕЗА <i>IN SITU</i> ИЗ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ $Mo-Si-HfB_2$ И $Mo-HfSi_2-SiB_4$	
А.И. Матуляк, А.Н. Астапов, М.В. Прокофьев, В.С. Терентьева	36
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ДЛЯ РОТОРА КРИОГИРОСКОПА	
М.А. Окунев, А.Р. Дубровский, С.А. Кузнецов	38
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ В СИСТЕМАХ БОРИД ЦИРКОНИЯ – ТУГОПЛАВКИЕ	

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов	40
НАНОСТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ДЛЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ	
Т.М. Ульянова, П.А. Витязь, Л.В. Овсеенко, Н.П. Крутько, Л.В. Кульбицкая ..	42
ТЕРМОБАРЬЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Н.В. Гречишников, Е.Е. Никишина, Л.И. Подзорова.....	43
ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХИТОЗАН-ГИДРОКСИАПАТИТ В ДЕНТАЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ	
М.А. Назин	45
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ In_2O_3 , SnO_2 , ZnO ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ	
С.А. Кузнецова, О.С. Халипова.....	46
ДОПИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ И/ИЛИ ПАЛЛАДИЯ	
Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев, Е.А. Гребенщикова, О.А. Шилова	48
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
О.С. Халипова, С.А. Кузнецова	50
ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ СВЕРХТОНКИХ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ Al_2O_3 ПО МЕРЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ИХ ТОЛЩИНЫ	
Е.А. Соснов, А.А. Малков	51
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ – ПОЛИАКРИЛАМИД НА ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ПЛЕНОК	
О.Н. Дабижа, Т.А. Михайлова, О.А. Шилова.....	52
ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ БИОПЛЕНОК	
А.А. Мелешко, Г.Е. Афиногенов, А.Г. Афиногенова, Л.П. Альшаник, В.П. Толстой	53
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ДЕРЕВЕ С БИОЦИДНЫМИ ДОБАВКАМИ	
И.Н. Цветкова, Л.Н. Красильникова, Chi Văn Nguyễn, О. А. Шилова	55
ПОВЕРХНОСТНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА	
Е.Д. Васильева, Л.А. Ерофеевская, Н.Ф. Стручков, А.Л. Федоров, А.Н. Иванов, Л.Н. Красильникова, Я.А. Хамидулин, А.К. Кычкин, М.П. Лебедев	56
РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	
Н.К. Голубева, Ю.А. Кондратенко, А.Г. Иванова, Т.А. Кочина	59
ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ПОКРЫТИЯ, НАПОЛНЕННЫЕ	

ОКСИДАМИ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА	
Т.Н. Могила, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга	61
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АТМОСФЕРСТОЙКИХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА	
В.И. Вошиков, И.Н. Цветкова, Chi Vãn Nguyêп, О.А. Шилова	62
ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ И ОБРАСТАНИЯ С ПЕРХТЕХНЕТАТОМ КАЛИЯ	
М.А. Жданова, А.П. Сахоненкова	64
ПОЛУЧЕНИЕ СТОЙКИХ К АБРАЗИВНОЙ НАГРУЗКЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА	
Е.А. Кузина, К.А. Емельяненко, М.А. Теплоногова, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович	64
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ БИОГИБРИДНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	
Е.А. Ланцова	65
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕРМЕНТА ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ СИЛАНОВЫХ ПРИКУРСОРОВ И МЕДИАТОРА НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО В КОНСТРУКЦИИ БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ	
Л.С. Кузнецова, К.Д. Чайка, С.А. Мурсалова, В.А. Арляпов	66
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ И МЕДИАТОРА НЕЙТРАЛЬНОГО КРАСНОГО КАК МОДИФИКАТОРОВ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМЕНТНЫХ БИОСЕНСОРОВ	
К.Д. Чайка, Ел.С. Кузнецова, В.А. Арляпов	68
КОНТРОЛЬ ДЕЗАКТИВИРУЕМОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АЭС	
В.Н. Епимахов.....	70
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОРГАНОСИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ОС 51-03 РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ	
Л.Н. Красильникова, В.А. Алексеев, О.А. Шилова	71
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	72
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ ВаО-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	
Е.А. Балабанова, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, И.Г. Полякова	72
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ <i>КОМОГАТАЕИВАСТЕР RHAETICUS</i> (ЦКР) [ВКПМ В-13015] С ДВУОКИСЬЮ КРЕМНИЯ (SiO ₂) РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	
М.Ю. Батлуцкая, А.В. Мигунова, Л.А. Земнухова, Н.Н. Сапрыкина, С.В. Кононова, Д.П. Романов, В.В. Клечковская, А.К. Хрипунов.....	74

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ / ДИОКСИД КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
А.А. Бойко, Е.Н. Подденежный, Н.Е. Дробышевская, О.В. Давыдова	75
ПРОТИВООБРАСТАТЕЛЬНЫЕ ВИНИЛОВЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК АЛЬГИНАТ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРАЗИНОМ, И КОМПЛЕКСЫ Mn(II) И Zn(II) С ФАРМАКОФОРНЫМИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	
И.Б. Глебова, В.Н. Демидов, М.И. Орлова, К.А. Краснов, О.А. Шилова	76
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ХРОМА НА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ	
А.Н. Грязнов, Д.С. Слесарев, В.С. Долматов	78
ГИДРОФОБНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]-АМИНОМ НАНОЧАСТИЦЫ SiO ₂	
Е.Н. Евдокимова, Ю.А. Кондратенко, Т.А. Кочина	79
ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПРОЦЕССАХ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ	
Ю.К. Ежовский	81
МОДИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ШУНГИТОВЫМ УГЛЕРОДОМ	
А.А. Ковальчук	82
ПОЛУЧЕНИЕ СТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРАСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ ГИДРОФОБИЗАТОРА	
Е.А. Кузина, К.А. Емельяненко, А.Г. Домантовский, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович	84
ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ – Si – B ₄ C – ZrB ₂	
А.Н. Николаев, И.Б. Баньковская, Д.В. Коловертнов.....	85
УСКОРЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ И НАТУРНЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПФССО	
К.А. Полетаев, В.И. Вошиков, Г.С. Соколов, И.Б. Глебова, Ю.В. Хорошавина, О.А. Шилова	86
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ НАГРЕВЕ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ С ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ В УСЛОВИЯХ, ПРИБЛИЖЕННЫХ К АВАРИЙНЫМ	
О.В. Прохоркина, Н.Г. Дронова, А.И. Горшков.....	88
КОМПОЗИТНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕНАНОЧАСТИЦ (Cu)Pd	
Я. Сазонова, Н.Н. Губанова, В.А. Матвеев.....	89
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА В ПОКРЫТИЯХ И ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ	

СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА	
А.С. Саратовский, М.А. Гирсова, Л.Н. Куриленко, Т.В. Антропова	90
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ	
С.А. Хахомов, А.В. Семченко, В.В. Сидский, Д.Л. Коваленко, А.А. Маевский, К.Д. Данильченко	91
КОМПОНЕНТЫ ТИПА «ЯДРО–ОБОЛОЧКА» ДЛЯ ПРОЧНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ	
Е.С. Степичев, С.П. Богданов, А.С. Долгин	93
КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ	
И.В. Фадеева, В.И. Калита, А.А. Форысенкова, Д.И. Комлев, А.А. Радюк, В.А. Волченкова, А.А. Фомина, С.М. Баринов	95
КОМПОЗИТНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3/NiFe_2O_4$ ДЛЯ СВЧ- ПРИМЕНЕНИЙ	
А.В. Тумаркин, Н.Г. Тюрнина, З.Г. Тюрнина, Д.И. Цыганкова, О.Ю. Синельщикова	97
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ	
Я.А. Хамидулин, В.И. Вошиков, Л.Н. Красильникова, О.А. Шилова	98
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	100
СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА	
Е.А. Дмитриева, И.А. Лебедев, Е.А. Бондарь, А.И. Федосимова, С.А. Ибраимова	100
АДГЕЗИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ К РАЗЛИЧНЫМ ПОДЛОЖКАМ	
Ю.М. Евдокимов, А.В. Мещеряков, Р.Н. Диалектов, Т.П. Диалектова	102
СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕАКТОПЛАСТОВ	
Е.Ф. Кудина	103
ПОКРЫТИЯ ИЗ ДИОКСИДА ТИТАНА И ТИТАНАТА НИКЕЛЯ	
О.В. Проколопова, И.В. Фадеева, Е.В. Волчкова, В.Ю. Евдокимов, С.П. Ющенко	105
АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ	
Н.М. Сергеева, С.П. Богданов	106
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА	
С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, Е.А. Ермакова	108
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ZnO	

В.А. Ткачук, Е.С. Лютова, А.А. Бузаев, Л.П. Борило.....	109
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	112

CERTA[®]
PROFESSIONAL



Certa

ТЕРМОСТОЙКИЕ
ЭМАЛИ

Выдерживают нагрев до +1200 °С
Защищают от ржавчины до 15 лет
200 цветов и оттенков



нанесение
от +30 °С



Разработчик и производитель:
Завод лакокрасочных материалов
ООО «НПП «СПЕКТР»

Телефон бесплатной линии:
8-800-100-9321
www.certa.ru

© 2014 ООО «НПП «СПЕКТР»

CERTA[®]
PROFESSIONAL



Plast, Patina

КУЗНЕЧНЫЕ
КРАСКИ

Для защитно-декоративной окраски
Защищают до 15 лет
1000 цветов и оттенков



нанесение
от +30 °С



Разработчик и производитель:
Завод лакокрасочных материалов
ООО «НПП «СПЕКТР»

Телефон бесплатной линии:
8-800-100-9321
www.certa.ru

ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МИКРОНИЗИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИКАТОРОВ



- Инъекционные смолы и расширяющиеся пены для гидроизоляции, укрепления фундаментов и стабилизации грунтов.
- Абразивостойкие защитные покрытия высокого класса (напольные покрытия, облицовка резервуаров, труб и т.д.)
- Мастики для гидроизоляции кровель и подземных сооружений, жидкие теплоизоляционные покрытия с высоким ожоговым порогом соприкосновения с горячей поверхностью.
- Противокоррозионные, химстойкие покрытия по металлу и железобетону.
- Антибактериальные покрытия.
- Связующие для камня, клеи, герметики, составы для изготовления матриц и форм.
- Полиуретановые герметики.
- Анкерные составы.
- Гидрофобизаторы.
- Микронизированные наполнители, преполимеры, другие специальные материалы.



Санкт-Петербург, ул. Народная, 33/1,
ТК Штрих-Код, 3 этаж



Ленинградская обл., Тосненский р-н,
пгт. Рябово, ул. Дорожная, 3



www.gkn.su



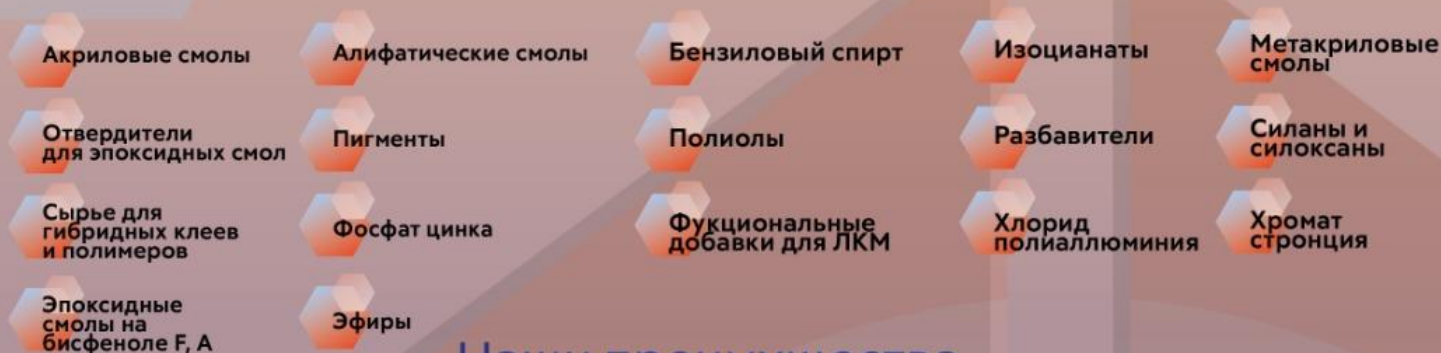
info@gkn.su



+7 (800) 200 85 42

Прямые поставки химического сырья и материалов для предприятий химической, нефтяной и других отраслей промышленности России и в странах СНГ.

Широкий ассортимент



Наши преимущества



20 лет в отрасли



Высокое качество



География поставок



Собственный офис в КНР



Эффективная работа

Мы всегда рады нашим клиентам если у вас есть вопрос или необходима консультация пожалуйста позвоните нам.

Офис в Санкт-Петербурге

197348 Санкт-Петербург
Богатырский проспект, 12

+7 (812) 339-77-42
sales@asiahim.ru

Офис в Москве

109012 г. Москва,
ул. Ильинка, 4

+7 (499) 397-77-65
sales@asiahim.ru

Офис в КНР

Fengshangshidai, No. 514,
Jian'an 1st Road, Wenhui Community,
Xin'an Town, Bao'an District, Shenzhen, China
+ 86 136 7003 1794
sales@asiahim.ru

**Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции
«XXIV Всероссийского совещания по неорганическим и
органосиликатным покрытиям»**

Оригинал-макет подготовлен ИХС РАН
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Верстка: Белоусова О.Л.
Оформление: Белоусова О.Л.

Подписано в печать 26.05.2023 г.
Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,3. Тираж 150 экз.
Заказ № 6005.

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство “Лема”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemmaprint.ru>

