

ТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОДБОРКА СТАТЕЙ
«НАНОСТРУКТУРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»
(продолжение, начало в журналах №№ 4, 6, 8, 10 – 2013 г.)

УДК 666.1.022.8

О.В. Казьмина¹, Б.С. Семухин², Ю.Ф. Иванов^{1,3}, В.П. Казьмин¹

¹ Национальный исследовательский томский политехнический университет

² Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

³ Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск)

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***

Аннотация. В процессе получения пеностеклокристаллического материала по низкотемпературной технологии выявлено образование новых структурных элементов, повышающих прочность готового пеноматериала. Установлено, что аморфная межпоровая перегородка материала имеет глобулярное строение, а сами наноглобулы – сложную многоуровневую структуру.

Ключевые слова: пеностеклокристаллический материал, сферические наноразмерные глобулы, прочность, кремнеземистый компонент.

**THE PECULIARITIES OF THE FORMATION OF NANOSTRUCTURES
GLASS FOAM CRYSTALLINE MATERIALS**

Abstract. In the process of getting glass foam crystalline material on the low-temperature technology it was revealed the formation of new structural elements that increase the strength of the final foam. It is established that the amorphous interpore partition of the material possesses a globular structure, and the nanoglobules themselves have a complex multilevel structure.

Keywords: glass foam crystalline material, spherical nanoglobules, strength, siliceous component.

Пеностеклокристаллический материал представляет собой объемный пористый теплоизоляционный материал (аналогичный по свойствам пеностеклу), отличающийся повышенной (5 МПа) механической прочностью. В связи с существующей проблемой сырьевой базы для производства пеностекла, которое изготавливается из стеклобоя определенного состава, этот пеноматериал получают на основе фритты из распространенного и доступного природного кремнеземистого сырья. Технологически этапами изготовления пеноматериала являются последовательные процессы структурных превращений исходного сырья, промежуточного продукта (фритты) и конечного изделия. В отличие от пеностекла структурные изменения, происходящие в аморфной перегородке пеностеклокристаллического материала, в значительной степени влияют на его эксплуатационные свойства.

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры аморфной перегородки пеноматериала и научное обоснование механизма формирования прочной аморфной матрицы пеностеклокристаллического материала.

Согласно результатам исследований стекол современными методами структура стеклообразных и

аморфных твердых веществ может быть описана на основании сведений о структуре ближнего порядка. Склонность атомов к образованию тех или иных типов химических связей приводит к возникновению структурных элементов определенной симметрии, которые часто совпадают с областями ближнего порядка [1]. Традиционно считается, что области ближнего порядка не образуют каких-либо структурных элементов и разбросаны беспорядочно по телу аморфной матрицы. Об этом можно говорить, исходя из результатов исследований, выполненных методами микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. При наличии факторов, усложняющих процесс стеклообразования, могут происходить отклонения от этой схемы.

В настоящее время актуальны в основном два круга вопросов, являющихся предметом современных исследований структуры стекла: сочленение структурных элементов стекла между собой (по этому вопросу не существует надежных количественных данных, подтверждающих теоретическое описание структуры); вопрос разупорядочения в самих областях ближнего порядка и разрушения структурных группировок или разрыва связей в процессе вязкого течения.

В настоящей работе аморфная матрица межпоровой перегородки материала рассматривается как самоорга-

* Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» и гранта РФФИ 11-03-98015-р_сибирь_а.

низирующаяся система с наноразмерными образованиями, упрочняющими структуру готового изделия.

Получение пеноматериала осуществляли по разработанной авторами двухстадийной технологии [2, 3]. В качестве исходного сырья опробованы кристаллические и аморфные кремнеземистые породы (кварцевый песок, маршаллит, диатомит, опока, перлит). Пеноматериал изготавливается из фритты, синтезируемой при относительно низких (менее 950 °С) температурах. И уже на этой стадии фритта содержит стеклофазу, которая обеспечивает пиропластическое состояние материала при вспенивании, с частицами остаточного кварца, размер которых достигает 200 нм. Получены образцы пеноматериала с содержанием остаточной кристаллической фазы от 5 до 20 % (по объему).

Исследования фазового состава и структуры пеноматериала осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр рентгеновский XRD-7000S, Shimadzu), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), растровой электронной микроскопии (JSM-6500 F с электронным микроанализатором) и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор JEM-2100F).

При получении пеноматериала по разработанной новой технологии [4, 5] присутствуют усложняющие процесс стеклообразования факторы:

- термодинамический – процесс образования аморфного вещества происходит при относительно низких (не превышающих 950 °С) температурах по сравнению с традиционными температурами получения стекла (1150 °С);

- структурный – наличие в стекловидной фритте остаточного кристаллического кварца, который приводит к неоднородностям фазового состава и структуры аморфной матрицы;

- химический – влияние высокодисперсного (5000 см²/г) углерода, добавляемого в порошок фритты, для организации процесса вспенивания.

При наличии усложняющих процесс стеклообразования факторов в готовом пеноматериале формируются наноразмерные образования сферической формы (глобулярные). Известно, что графит может быть построен из отдельных гранул (глобул), разделенных порами микронного размера [6]. Гранулы состоят из отдельных графитовых гексагональных кристаллитов, разделенных порами нанометровых размеров; такое строение, к примеру, наблюдается у графита, получаемого в экстремальных условиях [7].

На электронно-микроскопических снимках при высоком разрешении в аморфной матрице полученного пеноматериала наблюдаются сфероиды – глобулы размерами 60 – 160 нм. Такие глобулы не обнаруживаются в межпоровых перегородках полученного традиционным способом пеностекла и в образцах стеклокристаллического пеноматериала с размерами частиц остаточного кварца более 200 нм (рис. 1): отчетливо

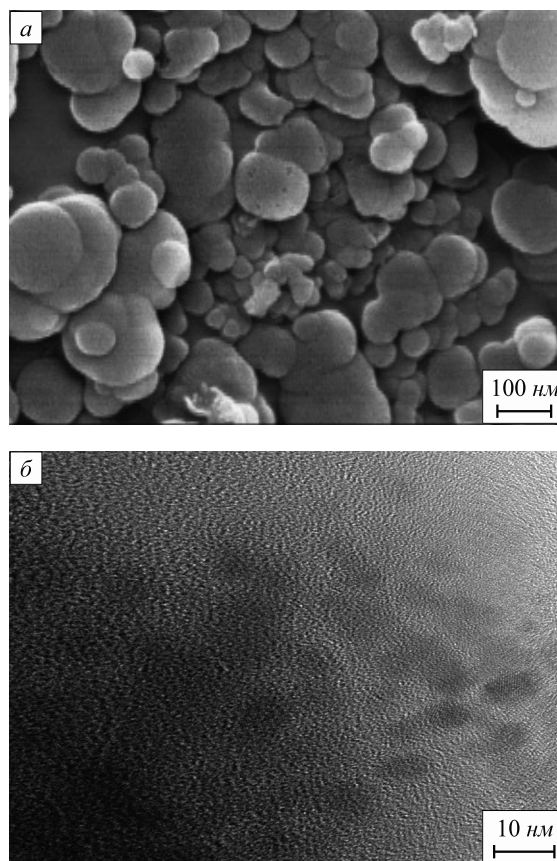


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наноглобул межпоровой перегородки пеноматериала, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (б)

видна сложная структура, состоящая как из отдельных сфероидов, так и из групп глобул. Рентгенодисперсионный анализ содержания кремния в аморфной матрице перегородки показывает его неоднородное распределение: максимальная концентрация атомов кремния наблюдается у границ перегородки, минимальная – в середине (рис. 2).

В качестве рабочей гипотезы выдвинуто предположение о влиянии глобул, образующихся в аморфной матрице пеноматериала, на прочностные характеристики материала. Если предположить, что образование глобул связано с перераспределением кремния в перегородке,

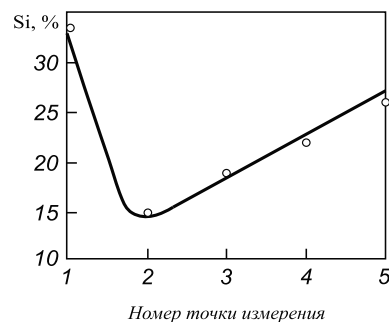


Рис. 2. Распределение содержания кремния в межпоровой перегородке

то упрочнение материала можно объяснить скапливанием основного кремнийсодержащего структурного элемента в основном у границ перегородок. При этом сами глобулы имеют сложное двухуровневое строение. На нижнем микроуровне образуются кластеры типа тетраэдр, которые выстраиваются в достаточно правильную кристаллическую наноструктуру с рядами атомов с межплоскостным расстоянием d порядка 0,335 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию кварца. На верхнем уровне наноструктуры разделены аморфными прослойками, демпфирующими и осуществляющими диссипацию энергии при воздействии на материал внешней нагрузки. На рис. 3 представлены электронно-микроскопическое изображение и схема такой наноглобулы пеноматериала; на электронно-микроскопическом изображении двух уровней наноглобулы, полученном методом прямого пучка, наблюдаются многочисленные наноструктурные элементы.

Рассмотрим причины и механизмы образования глобулярной структуры. Прежде всего отметим, что такая структура не была получена при производстве пеностекла из чистого стеклобоя, а также при производстве пеностекла из пеностеклокристаллических материалов, полученных на основе аморфного кремнеземистого сырья (типа опоки и диатомита). В случае использования кристаллического кремнеземсодержащего маршалита глобулярную структуру пеноматериала удастся обнаружить только в образцах, полученных из фритты с содержанием остаточного кварца до 15 % (по объему).

Таким образом, изменение в структуре упрочненного пеноматериала определяется не только структурой и наличием остаточной кристаллической фазы, как ожидалось, но и структурой аморфной матрицы. С одной стороны, это не укладывается в схему, рассматриваемую в научной литературе [8], с другой – такое поведение

стеклокристаллического материала соответствует структуре, где минимизация энергии всего материала осуществлена за счет минимизации энергии лишь основной (аморфной) составляющей. Материал в процессе вспенивания самостоятельно изменяет структуру аморфной матрицы.

В работе [9] приведены экспериментальные доказательства существования глобул в кремнеземах и предложены механизмы их образования. Автор работы [9] считает, что шарообразная глобула имеет различную плотность упаковки тетраэдров SiO_4 в центре и на поверхности. Внешняя область глобулы имеет более рыхлую упаковку SiO_4 тетраэдров, чем ядро. В общем виде глобула представляет собой трехмерную частицу со структурой типа кварца или кристобалита, на поверхности которой расположены одномерные Si, O-цепочки – димеры, тримеры и мономеры кремниевой кислоты или силиката натрия. Глобулы имеют промежуточное положение между кристаллическим и аморфным состоянием.

В работах [10, 11] также приведены многочисленные экспериментальные подтверждения образования глобул кремнезема. По данным рентгеновской дифракции, термографии строение глобул можно представить как разупорядоченную совокупность нанокристаллитов и аморфных областей. Отметим, что вопрос о том, каков химический состав и структура наноструктурных элементов (нанокристаллитов), остается открытым.

По данным настоящей работы вероятность того, что это тетраэдры SiO_4 , достаточно велика. По данным ИК-спектроскопии, представленным в работе [9], на примере силикагелей и аморфных синтетических алюмосиликатов показано, что при образовании глобул в спектрах материалов появляется спектральная полоса шириной приблизительно 1200 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что на поверхности кристаллов появились фрагменты из SiO_4 тетраэдров, углы между которыми составляют 180° . В настоящей работе методами ИК-спектроскопии образцов пеноматериалов выявлена новая спектральная линия $1249,6 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая на ИК-спектрах пеностекла. Очевидно, что эти данные с учетом снимков структуры, полученных методом электронной микроскопии, могут свидетельствовать о глобулярном строении аморфной составляющей межпоровой перегородки.

Выводы. По результатам исследований выявлено образование новых структурных элементов в пеностеклокристаллических материалах – наноглобул со сложной уровневой структурой, наличие которых повышает прочность готового материала. Высказано предположение, что образованию сложно иерархически соподчиненной системы способствуют пониженная температура стеклообразования, наличие остаточного кристаллического кварца, применение тонкодисперсного углерода. Все эти факторы приводят к образованию не только наноглобул, но и пространственной макроструктуры пе-

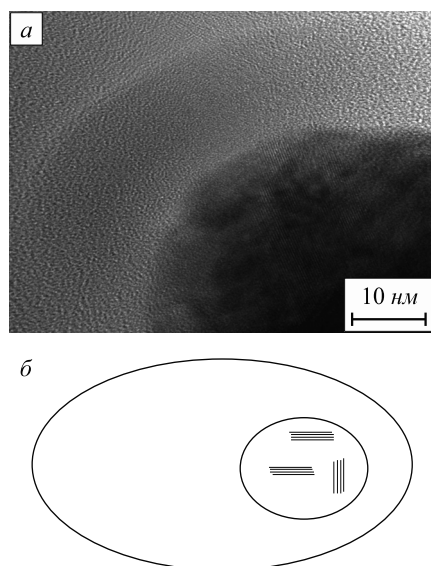


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение наноглобулы межпоровой перегородки пеноматериала (а) и схема структуры наноглобулы (б)

номатериала в виде хорошо очерченных шестигранных пор с прочной межпоровой перегородкой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 558 с.
2. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Семухин Б.С., Абияка А.Н. // Стекло и керамика. 2009. № 10. С. 5 – 8.
3. Пат. № 2326841 РФ. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов / В.И. Верещагин, А.Н. Абияка, О.В. Казьмина. Заявл. 20.03.06; опубл. 20.06.08.
4. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. и др. // Стекло и керамика. 2009. № 5. С. 26 – 29.
5. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. // Строительные материалы. 2009. № 7. С. 54 – 56.
6. Сковорода А.А., Спицын А.В., Янченков С.В., Зубавичус Я.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия термоядерный синтез. 2008. Вып. 3. С. 15 – 34.
7. Warriar M., Shneider R., Salonen E., Nordlund K. // J. of nucl. Materials. 2005. Vol. 337 – 339. P. 580.
8. Шелби Д. Структура, свойства и технологии стекла. – М.: Мир, 2006. – 288 с.
9. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
10. Голубев Е.А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. – 155 с.
11. Голубев Е. А. // ДАН. 2009. Т. 425. № 4. С. 519 – 521.

© 2013 г. О.В. Казьмина, Б.С. Семухин,
Ю.Ф. Иванов, В.П. Казьмин
Поступила 18 декабря 2012 г.

УДК 537.9.856

*А.В. Семиров, В.О. Кудрявцев, А.А. Мусеев, Д.А. Букреев,
Н.П. Ковалева, Н.В. Васюхно*

Восточно-Сибирская государственная академия образования (г. Иркутск)

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО МАГНИТОМЯГКОГО ПРОВОДА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА, ПРОШЕДШЕГО ОТЖИГ ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ*

Аннотация. Выявлены особенности изменения действительной и мнимой компонент импеданса при структурной перестройке аморфного магнитомягкого провода состава $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ вследствие отжига постоянным электрическим током. Установлено различие в поведении частотных зависимостей компонент импеданса при увеличении плотности тока отжига. Обнаружен диапазон частот с доминирующей чувствительностью мнимой компоненты импеданса к структурным изменениям в проводе по сравнению с действительной. Полученные результаты объясняются на основе представлений о перестройке атомной и доменной структуры провода, вызванной отжигом постоянным электрическим током, с учетом различия в поведении компонент динамической магнитной проницаемости при изменении частоты переменного тока.

Ключевые слова: магнитомягкий провод, структурные изменения, отжиг постоянным электрическим током, электрические свойства.

HIGH-FREQUENCY ELECTRICAL PROPERTIES OF AN AMORPHOUS SOFT MAGNETIC WIRE ON THE BASIS OF COBALT, HELD NANOCRYSTALLIZATION ANNEALING

Abstract. The features of the changes of the real and imaginary components of the impedance in the restructuring of the amorphous soft magnetic $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ wires due to direct current annealing have been revealed. The difference in the behavior of the frequency dependences of the impedance component with increasing current density annealing has been determined. The frequency range with a dominant sensitivity of the imaginary component of impedance to the structural changes in the wire compared to the real one has been detected. The results are explained on the basis of the ideas on restructuring the atomic and domain structure of the wire caused the annealing by a direct current, subject to the differences in the behavior of the components of the dynamic magnetic permeability with changing the frequency of the alternating current.

Keywords: soft magnetic wire, structural changes, annealing by a direct current, electrical properties.

Нанокристаллизация аморфных магнитомягких сплавов значительно изменяет их механические, электрические и магнитные свойства, что, в частности, позволяет достичь рекордно высокой магнитной проницаемости. Одним из видов обработки аморфных сплавов,

обеспечивающих их нанокристаллизацию, является отжиг электрическим током, имеющий ряд особенностей по сравнению с традиционными термическим и термомагнитным отжигом [1]. Детектирование термоиндуцированных структурных изменений аморфных ферромагнитных сплавов, особенно на начальных стадиях структурной релаксации, традиционными дифракционными методами не всегда эффективно. Для решения

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (гос. рег. № 01201252353) и РФФИ (проект № 12-02-31170-мол_а).