



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

АЙДЕМИР ТИМУР

**КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ FeCo: ПОЛУЧЕНИЕ,
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

Специальность 2.6.17. – «Материаловедение» (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент

Кыдралиева Камиля Асылбековна

Москва 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Физические методы синтеза наночастиц FeCo	15
1.1.1. Механохимический синтез	15
1.1.2. Магнетронное распыление	20
1.1.3. Метод лазерной абляции	24
1.1.4. Пиролиз под действием инфракрасного, ультразвукового и теплового источника	26
1.2. Химические методы синтеза	30
1.2.1. Методы прямого осаждения	30
1.2.2. Золь-гель синтез	33
1.2.3. Химическое восстановление	36
1.2.4. Сополимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров для создания металлических нанокompозитов	39
1.3. Композиты на основе биметаллических наночастиц металлов в углеродной N-допированной матрице	42
1.3.1. Роль азота в структуре нанокompозитов FeCo	42
1.3.2. Примеры нанокompозитов на основе FeCo с N-допированной углеродной структурой	47
1.4. Реология магнитореологических систем	54
1.4.1. Кинематическая модель реологического поведения магнитореологических жидкостей	54
1.4.2. Феноменологические модели гистерезиса	56
1.4.3. Кинематическая модель для описания реологии МРЖ	62
Заключение к обзору литературы	67
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	69
2.1. Методы получения нанокompозитов	69
2.1.1. Получение мономерного комплекса Fe(III)/Co(II)	69
2.2.2. Получение полиакриламидного комплекса Fe(III)Co(II)	69
2.2.3. Получение нанокompозита FeCo/C-N термолизом полиакриламидного комплекса Fe(III)Co(II)	69
2.2.4. Получение композиционных материалов на основе FeCoPolyAAm и наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД	70

2.2.5. Получение суспензий наночастиц FeCo/C-N в ПАО	74
2.2. Методы анализа образцов нанокompозитов	75
2.2.1. Рентгенофазовый анализ нанокompозитов	75
2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия	75
2.2.3. Элементный анализ	76
2.2.4. Инфракрасная спектроскопия	76
2.2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия	76
2.2.6. Термогравиметрический анализ нанокompозитов	77
2.2.7. Физико-механический анализ	77
2.2.8. Исследование магнитных свойств	78
2.2.9. Исследование трибологических свойств	78
2.2.10. Исследование реологических свойств	78
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	81
3.1. Получение, состав и микроструктура биметаллических наночастиц	81
3.2. Состав и микроструктура композиционных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД	88
3.3. Термофизический анализ материалов FeCo/C-N/ПЭВД	92
3.3.1. Теплофизический анализ	92
3.3.2. Термодинамические параметры композитов	100
3.4. Физико-механические свойства материалов FeCo/C-N/ПЭВД	102
3.5. Трибологические свойства материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД	105
3.6. Динамический механический анализ материалов	107
3.7. Магнитные свойства материалов	112
3.8. Реологические свойства суспензий FeCo/C-N/ПАО	116
3.9. Концепция магнитореологического демпферного устройства	120
ВЫВОДЫ	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	130
Приложение 1	149
Приложение 2	156
Приложение 3	157

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

AAm – акриламид

PolyAAm – полиакриламид

FeCoAAm – акриламидный комплекс Fe (III) и Co(II)

FeCoPolyAAm – полиакриламидный комплекс Fe (III) и Co(II)

FeCo/C-N – наноккомпозит на основе наночастиц FeCo в углеродной N-допированной матрице

ПЭВД – линейный полиэтилен низкой плотности высокого давления

FeCoPolyAAm/ПЭВД – материал на основе FeCoPolyAAm в матрице ПЭВД

FeCo/C-N/ПЭВД – материал на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД

МНЧ – магнитные наночастицы

БМНЧ – биметаллические наночастицы

ПАО – полиальфаолефин

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ФП – фронтальная полимеризация

УНМ – углеродные наноматериалы

N-УНМ – углеродные наноматериалы, допированные азотом

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

N-МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки, допированные азотом

SBA-16 – Santa Barbara amorphous, мезопористый кремний, синтезированный из тетраэтоксисилана

ТЭОС – тетраэтоксисилан

ПАН – полиакрилонитрил

СВЧ – сверхвысокая частота

PBA – Prussian blue analogs (аналог берлинской лазури)

ДМА – динамический механический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ПКМ – полимерные композиционные материалы

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

МРЖ – магнитореологическая жидкость

ЭРЖ – электрореологическая жидкость

BIBO – bounded input-bounded output, ограниченный вход-ограниченный выход

ORR – oxygen reduction reaction

HER – hydrogen evolution reaction

YAG – $Y_3Al_5O_{12}$ (алюмо-иттриевый гранат)

ОЦК – объемноцентрированная кубическая решетка

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

HRI – heat resistance index

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время переход от изучения монометаллических наночастиц, в частности, металлов Fe и Co, к бинарным системам представляется наиболее перспективным благодаря возможности варьирования в широких пределах их химических и физических свойств за счет изменения состава и проявления синергетических эффектов. Биметаллические наночастицы FeCo обладают наибольшими значениями намагниченности насыщения и высокой температурой Кюри, что определяет обширную область их применений в современных технологиях в качестве магнитных материалов, в том числе, в качестве нанодисперсных магнитореологических жидкостей для магнитожидкостных демпферов.

Для получения биметаллических наночастиц в настоящее время используются различные методы, например, в растворе, в газовой фазе или термическое разложение предшественников, при этом некоторые из них аналогичны базовым методам синтеза монометаллических наночастиц. Одним из перспективных способов получения биметаллических наночастиц является разработанный в ИПХФ РАН и использованный в представленной работе метод термолиза многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба необходимых металла (single-source precursor). Применительно к выбранным FeCo наночастицам такими предшественниками являлись акриламидные комплексы Fe(III) и Co(II), фронтальная сополимеризация которых и последующий термолиз в условиях сравнительно низких (400-500 °C) температур приводит к получению наночастиц Fe или Co в графитоподобной оболочке. Перспективным для изменения химических и электрофизических свойств углеродных наноматериалов является модифицирование углеродной структуры гетероатомом – азотом, влияющим на матричную стабилизацию металлических наночастиц и их электронное состояние и функциональные свойства. В настоящей работе для получения FeCo в углеродной матрице, допированной азотом, предлагается использовать подход, основанный на

одновременном получении наночастиц FeCo и углеродной матрицы, допированной азотом, из азот-содержащего углеродного предшественника – полиакриламидного комплекса металлов. В совокупности с простотой синтеза биметаллических полимерных комплексов методом фронтальной полимеризации их мономерных прекурсоров и легко контролируемым процессом термолиза эта методика позволяет модифицировать углеродную структуру азотом.

Степень разработанности. Направление по разработке металлополимерных нанокompозитов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации (ФП) металлосодержащих мономеров было сформировано и получило свое развитие в 80-90-х годах в Институте проблем химической физики РАН, ключевые результаты которых отражены в многочисленных работах А.Д. Помогайло и Г.И. Джардималиевой. Фронтальная полимеризация для твердофазного мономерного комплекса впервые была описана в 1980 г. В.С. Савостьяновым, А.Д. Помогайло и др. и в 1993 г. J.A. Rojman, I.P. Nagy, C. Salter для акриламидных производных, твердофазными продуктами термических превращений которого являются металлические наночастицы. Позже в 2000-х Е. Maciejewska, Е. Sówka, M. Leonowicz, А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиевой были получены монометаллические Fe-содержащие нанокompозиты путем ФП полиакриламидных комплексов и последующего термолиза продуктов реакции.

Цель работы. Установление особенностей формирования наночастиц FeCo в N-допированной углеродной оболочке при термолизе полиакриламидных комплексов металлов и взаимосвязи между микроструктурой и физико-химическими свойствами наночастиц и наноматериалов на их основе и поиск перспективных приложений полученных материалов. Для достижения цели исследования решались следующие задачи:

1. Получение металлосодержащих нанокompозитов FeCo в полимерной матрице путем термолиза Fe(III)Co(II)-полиакриламидных комплексов FeCoPolyAAm и анализ их микроструктуры, морфологии и состава.
2. Получение композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-

N/ПЭВД методом инъекционного формования и анализ их микроструктуры и состава.

3. Оценка влияния структурных характеристик наночастиц FeCo/C-N на физико-механические, термические и реологические свойства композиционных материалов.
4. Анализ функциональных (магнитных и трибологических) свойств композиционных материалов.
5. Разработка концепции демпфера, функционирующего на нанодисперсной магнитореологической жидкости на основе наночастиц FeCo/C-N.

Научная новизна работы:

1. Впервые получены функциональные материалы на основе биметаллических наночастиц FeCo в углеродной матрице, допированной атомами азота, путем твердофазной термически инициированной фронтальной полимеризации сокристаллизатных полиакриламидных комплексов металлов Fe(III)Co(II) и последующего контролируемого термолиза полимерных продуктов.
2. Показано, что использование сокристаллизатов акриламидных комплексов нитратов Fe(III)Co(II) для получения полимерных материалов как молекулярных прекурсоров наночастиц FeCo/C-N является технологически выгодным, поскольку позволяет получать биметаллические наночастицы FeCo в углеродной оболочке, допированной азотом, без каких-либо внешних инициаторов или активаторов.
3. Показана термическая стабильность композиционных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N в ПЭВД матрице, подтвержденная индексом термостойкости HRI, который увеличивается с ростом концентрации FeCo/C-N с 237 до 241 °C, а также данными ДСК и ТГА.
4. Показаны перспективные направления применения материалов на основе композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД в качестве эффективных

антифрикционных систем (снижение износа пары трения в 2,5 раза) и наночастиц FeCo/C-N в качестве функциональных магнитоактивных наполнителей для магнитореологических жидкостей.

5. Продемонстрирована демпфирующая способность полученных композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД (максимум достигается при концентрации 10 масс.%, температура от 0 до 130°C, демпфирование от 0,14 до 0,21 отн.ед.) и FeCo/C-N/ПЭВД (максимум достигается при концентрации 5 масс.%, температура от -150 до 130°C, демпфирование от 0,15 до 0,2 отн.ед.).
6. Разработана концепция демпфирующего устройства с нанодисперсной магнитореологической жидкостью на основе наночастиц FeCo/C-N.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработанные эффективные методы получения функциональных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N путем твердофазной термически инициированной фронтальной полимеризации сокристаллизатных полиакриламидных комплексов металлов и последующего контролируемого термолиза полимерных продуктов позволяют одновременно формировать высокодисперсные биметаллические наночастицы и стабилизирующую их C-N оболочку. Полученные композиты на основе ПЭВД матриц, наполненные частицами полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm (являются прекурсорами наночастиц FeCo/C-N), проявляют повышенные антифрикционные показатели и могут быть пригодны к использованию в технических узлах трения-скольжения (акт внедрения от 04.10.2021 г., см. приложение 2). Полученные магнитореологические жидкости на основе наночастиц FeCo/C-N способны значительно повышать вязкость растворителя в диапазоне от 0,1 до 1 Гц, что позволяет их использовать для низкочастотных устройств.

Разработанная модель демпфирующего устройства на магнитореологической жидкости с управляемой демпфирующей способностью позволяет осуществлять эффективное гашение низкочастотных колебаний с

возможностью механической подстройки демпфирования (см. приложение 3, патент RU 2 769 591 C1 от 04.04.2022 г.).

Методология и методы исследования. Для получения композитов на основе наночастиц FeCo в N-допированной углеродной матрице использован полимер-опосредованный синтез металлосодержащих наночастиц, заключающийся в одновременном формировании высокодисперсных частиц и стабилизирующей полимерной матрицы в ходе твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров с последующим контролируемым термолизом. Структуру и состав нанокомпозитов изучали методами инфракрасной спектроскопии (Specord 75 IR) и элементного анализа (AAS3 VEB Feinmesszeug fabrik, Zeiss). Для термического анализа и изучения условия твердофазной термической полимеризации использовали методы термо-гравиметрического (TGA Q500 V6.7 Build 20) и дифференциальной сканирующей калориметрии (Mettler DSC 30). Фазовый состав и микроструктуру образцов нанокомпозиционных материалов изучали с использованием методов рентгенофазового анализа (ARL X'TRA, Cu-K α) и просвечивающей электронной микроскопии (НИЦ «Курчатовский институт», институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Исследование физико-механических свойств композитов проводили на универсальной машине UTS 10, Noske-Kaeser и Zwick/Roel Z010 TC-FR010TH согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012), динамический механический анализ – на приборе DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH) и DMA Q800 (TA Instr.). Образцы для испытаний готовили на двухшнековом мини-экструдере HAAKE Minilab в атмосфере азота с последующим литьем под давлением в прессформу. Трибологические свойства нанокомпозитов исследовали на торцевой машине трения UMT 200, реологические - на реовискозиметре Rheostress RS150 (HAAKE). Температура образцов контролировалась термоконтроллером HAAKE DC50. Магнитные свойства изучали с использованием вибрационного магнитометра VSM M4500.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод получения наночастиц FeCo в N-допированной углеродной оболочке путем термоллиза полиакриамидных комплексов металлов.
2. Результаты исследования микроструктуры и состава наночастиц FeCo/C-N, образующихся при термоллизе полиакриламидных комплексов металлов, и наноматериалов на его основе полученные методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-спектроскопии.
3. Результаты исследования теплофизических, физико-механических, магнитных и реологических свойств нанокомпозитов, полученные методами ДСК, ТГА, СМА, ДМА, вибрационной магнитометрии и ротационной вискозиметрии.
4. Моделирование демпфера с нанодисперсной магнитореологической жидкостью на основе наночастиц FeCo/C-N.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных в работе данных обеспечивается высоким теоретическим уровнем исследований и использованием комплекса современных физико-химических методов анализа.

Материалы диссертации были доложены в форме устных или стендовых докладов на 8-ой, 9-ой, 10-ой Всероссийских научных конференциях с международным участием «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред» (Москва, 2018, 2019, 2020); XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2019); 12-th International Conference on Composite Science and Technology (Италия, 2019), 18-th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-18, Russia, 2019); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021" (Россия, 2021).

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-38-90138, Аспиранты).

Личный вклад автора. Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в постановке цели и задач исследования, получении образцов композитов

и магнитореологических жидкостей для их анализа. Автор лично принимал участие в анализе и испытаниях образцов, обработке полученных экспериментальных данных, разработке концепции демпфирующего устройства, систематизации полученных результатов и формулировании выводов диссертационной работы.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 164 наименований и приложений. Работа изложена на 156 страницах и включает 105 рисунков и 10 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Магнитные материалы на основе биметаллических наночастиц находят широкое применение в различных областях промышленности и техники, в частности, для катализа [1], записи информации со сверхвысокой плотностью [2-4], для решения некоторых медицинских задач (например, в качестве переносчиков лекарств) [5, 6], для создания сверхмощных магнитов [7-9], элементов «спиновой» электроники [10-14] и различных сенсоров [11, 15]. Потенциальное применение нанокompозитов на основе биметаллических магнитоактивных систем широко варьируется в зависимости от их свойств, коррелирующих с условиями получения. Установлено, множество факторов, влияющих на функциональность магнитных биметаллических нанокompозитов. Одним из основных является магнетизм [16-18], который, в свою очередь, определяется свойствами каждого компонента магнитной наносистемы, включая его химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер, форму наночастиц, соотношение ядро-оболочка, расположение частиц в матрице [18]. Таким образом, изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Другим важным фактором, определяющим функциональность биметаллических наночастиц при использовании в коллоидных суспензиях, является характер распределения наночастиц в суспензии, то есть их достаточная изолированность или взаимодействие за счет магнитных сил [18]. Для изолированных невзаимодействующих суперпарамагнитных наночастиц магнитное поведение можно описать на основе теории Нееля-Аррениуса [19]. Невзаимодействующее поведение наночастиц может быть реализовано для достаточно разбавленных суспензий с низкой объемной долей высокодисперсных наночастиц в коллоидной матрице. В таких системах, где межчастичные взаимодействия пренебрежимо малы, переход в заблокированное состояние при понижении температуры зависит только от физических свойств отдельных частиц

[19-21]. Однако, когда межчастичные взаимодействия становятся значимыми, процесс усложняется там, где магнитный отклик не регулируется только собственной внутренней энергией анизотропии, но достигается путем связывания со своими соседями [22]. Стоит отметить, что для разбавленных суспензий нанокompозитов только методика синтеза может гарантировать фиксированное минимальное расстояние между магнитными наночастицами, что, как следствие, приводит к отсутствию значительного магнитного взаимодействия между ними [23]. Метод синтеза гарантирует также биологическую инертность магнитного наноматериала, поскольку магнитные материалы без покрытия склонны к химическому взаимодействию с биологической средой, приводящему к образованию, тем самым, образуя, оксидные слои на поверхности частиц, вызывающие изменения в магнитных свойствах материала (за счет обменного взаимодействия между ядром частицы и оксидной оболочкой) [24, 25]. Еще один фактор, регулирующий магнетизм в нанокompозите, – это тип матрицы (кристаллическая или аморфная объемная) и взаимодействие наночастиц с матрицей, где величина дипольного взаимодействия сильно зависит от текстурных характеристик матриц, в которых наноматериалы сосредоточены. В работе [26] указано, что меньшая плотность матрицы приводит к уменьшению величины дипольных взаимодействий. Тип стабилизатора также влияет на различие в магнитореологических откликах нанодисперсной магнитореологической жидкости. Показано [27-29], что жидкость, содержащая покрытые ацетатполимером и наночастицы FeCo, дает более низкий предел текучести в магнитном поле по сравнению с цитратной оболочкой вследствие более высокой магнитной проницаемости и кубической жесткой морфологии [28]. Таким образом, правильный подбор условий синтеза наночастиц, типа стабилизатора позволяет регулировать магнитные свойства материалов [29-31].

В настоящем обзоре дано описание современных синтетических направлений и методов, используемых для получения магнитных биметаллических наночастиц FeCo, показаны их преимущества и недостатки.

Выбор в качестве магнитоактивных наноматериалов наночастиц FeCo обусловлен их высокой намагниченностью насыщения [32-34], высокой коэрцитивной силой [33, 35], высокой температурой Кюри [31-33, 35], большой магнитной проницаемостью [35] и высокой магнитофоретической подвижностью [29], что расширяет область их применения в различных областях промышленности и техники, включая использование в качестве магнитореологических жидкостей. Теоретическим и практическим аспектам реологии магнитореологических систем посвящен отдельный раздел настоящего обзора литературы. В обзоре отдельная часть выделена для используемого в данной работе метода термолитического разложения полимерных комплексов металлов, продуктов полученных фронтальной полимеризации их мономерных предшественников. Отдельная часть обзора посвящена новому подходу в изменении электрофизических и химических свойств биметаллических углеродных наночастиц – модификации их гетероатомом – азотом.

Магнитные биметаллические системы на основе наночастиц FeCo могут быть синтезированы физическими и химическими методами.

1.1. Физические методы синтеза наночастиц FeCo

1.1.1. Механохимический синтез

Определение механохимического синтеза, согласно Хайнеке, включает химическое и физическое преобразование веществ с использованием эффекта ввода, накопления и рассеяния механической энергии, в виде дислокаций, путем индуцирования роста каскада пластических деформаций [36, 37]. Для размолла и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы и получают средний размер порошков от 200 до 5–10 нм [38]. В процессе измельчения превращения могут также происходить в локализованных местах с экстремальными условиями (> 5000 К, давление в несколько десятков атмосфер с чрезвычайно коротким временем релаксации $< 10^{-7}$ с) [37]. Известно, что механохимический метод имеет преимущество перед методами синтеза на основе растворителей, поскольку последние, являются неустойчивыми [39,40].

Технологическая простота и доступность оборудования также являются плюсом методики [36, 41].

Azizi с соавторами [42] исследовали свойства нанокристаллических порошков интерметаллидов FeCo, полученных водородным восстановлением из солевого раствора предварительно измельченной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ с последующей активацией в шаровой мельнице (72 тыс. сек при 350 об/мин) и образованием CoFe_2O_4 , дальнейшее восстановление которого в течение 3,6 тыс. сек при $750\text{ }^\circ\text{C}$ привело к образованию стехиометрического соединения $\text{Fe}_{0,67}\text{Co}_{0,33}$ [42]. Использование солевой матрицы NaCl в качестве дисперсионной среды привело к снижению температуры восстановления и улучшению морфологии и магнитных свойств нанопорошка. Диспергирование в шаровой мельнице продукта в гексане привело к дальнейшему улучшению магнитных свойств [42].

Poudyal и др. [43] исследовали динамику изменения микроструктуры и магнитных свойств наночастиц сплава FeCo, полученных путем механического измельчения в высокоэнергетической шаровой мельнице порошков Fe и Co, в зависимости от времени диспергирования. Согласно данным ПЭМ (рисунок 1.1) на начальной стадии измельчения показано образование отдельных полос для фаз Fe и Co, при дальнейшем измельчении в течение 20 ч Co растворялся в матрице Fe и образовывался неупорядоченный твердый раствор FeCo с равноосными зернами размером около 8 нм [43].

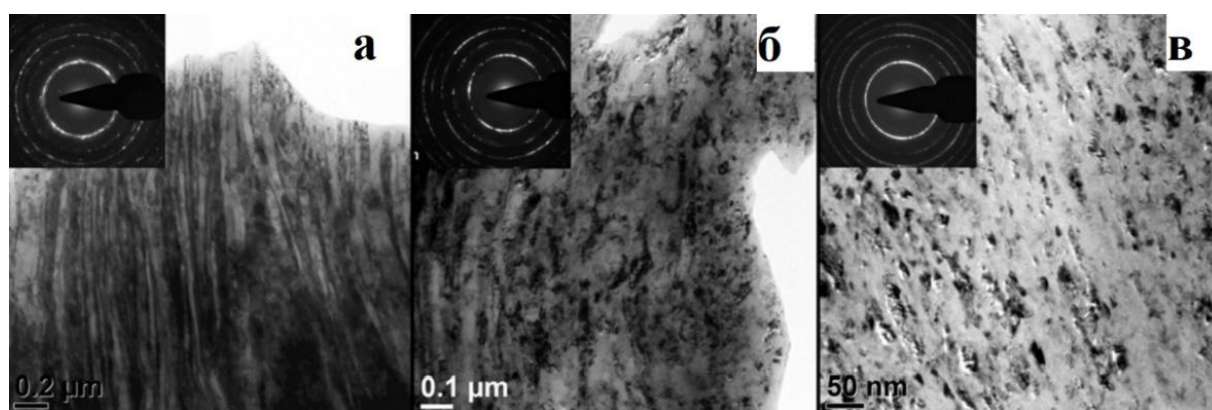


Рисунок 1.1 – ПЭМ-изображения сплава $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ после диспергирования в течение 1 ч (а), 3 ч (б) и 20 ч (в). На вставках показаны дифракционные картины выбранной области [43]

На дифрактограммах образцов показано (рисунок 1.2), что порошки Fe и Co, диспергированные в течение 1, 3 и 20 ч образуют наночастицы сплавов $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ и $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ соответственно.

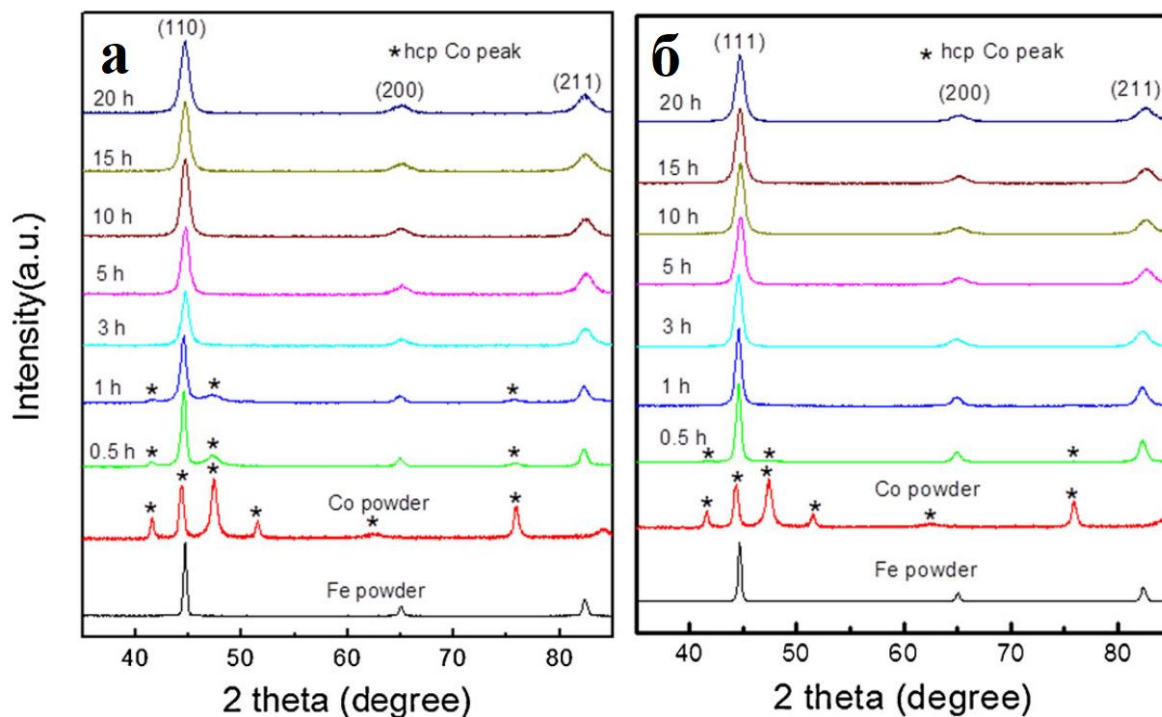


Рисунок 1.2 – Рентгенограммы сплавов FeCo: (а) $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ и (б) $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$, диспергированные в течение а) – 3 ч, б) – 5 ч [43]

Авторы исследования отмечают, что коэрцитивная сила и намагниченность насыщения сплава FeCo после измельчения увеличивается с увеличением времени измельчения и достигает максимума через 3 и 5 часов по коэрцитивной силе и намагниченности [43]. Коэрцитивная сила и намагниченность насыщения измельченного FeCo-сплава также зависели от содержания Co, максимальное значение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы которых достигается для $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ и составляет 240 эме/г и 115 Э соответственно [43].

Çelik с соавторами [44] исследовали возможность применения биметаллических наночастиц FeCo в магнитоуправляемой гипертермии. Для этой цели методом механохимической активации в присутствии ПАВ и последующей магнитной сепарацией получена суспензия коллоидных магнитных наночастиц

сплава FeCo с контролируемым размером в диапазоне 11,5–37,2 нм и узким распределением по размерам. Данные РФА анализа подтвердили образование наносплава FeCo с ОЦК-структурой [44]. Отмечается, что для синтеза наносплава FeCo со средним диаметром 100 нм достаточно 2-х часов диспергирования [45].

Jesus и др. [46] проведено систематическое исследование структурных и магнитных свойств сплавов $Fe_{100-x}Co_x$ ($10 < x < 90$, $\Delta x = 10$ масс.%), полученных методом механического диспергирования в течение 3-х часов порошков Fe и Co, смешанных в различных массовых соотношениях, при комнатной температуре в вибромешалке с использованием шариков из закаленной стали в качестве измельчающей среды с массовым соотношением шарик:порошок – 12:1. Микрофотографии сплавов разного состава (рисунок 1.3) демонстрируют различные размер частиц и морфологию.

На основании данных РФА (рисунок 1.4) показано, что после помола практически для всего состава (до $x=60$) были получены твердые растворы на основе ОЦК-структур [46].

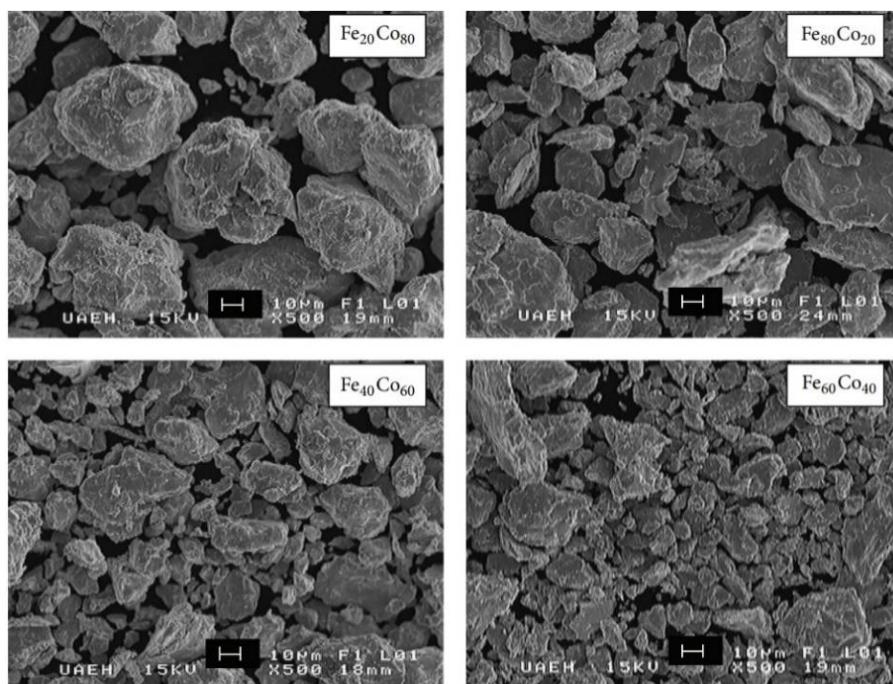


Рисунок 1.3 – СЭМ-микрофотографии смесей Fe и Co, диспергированных в течение 3 часов для получения наночастиц $Fe_{100-x}Co_x$ [46]

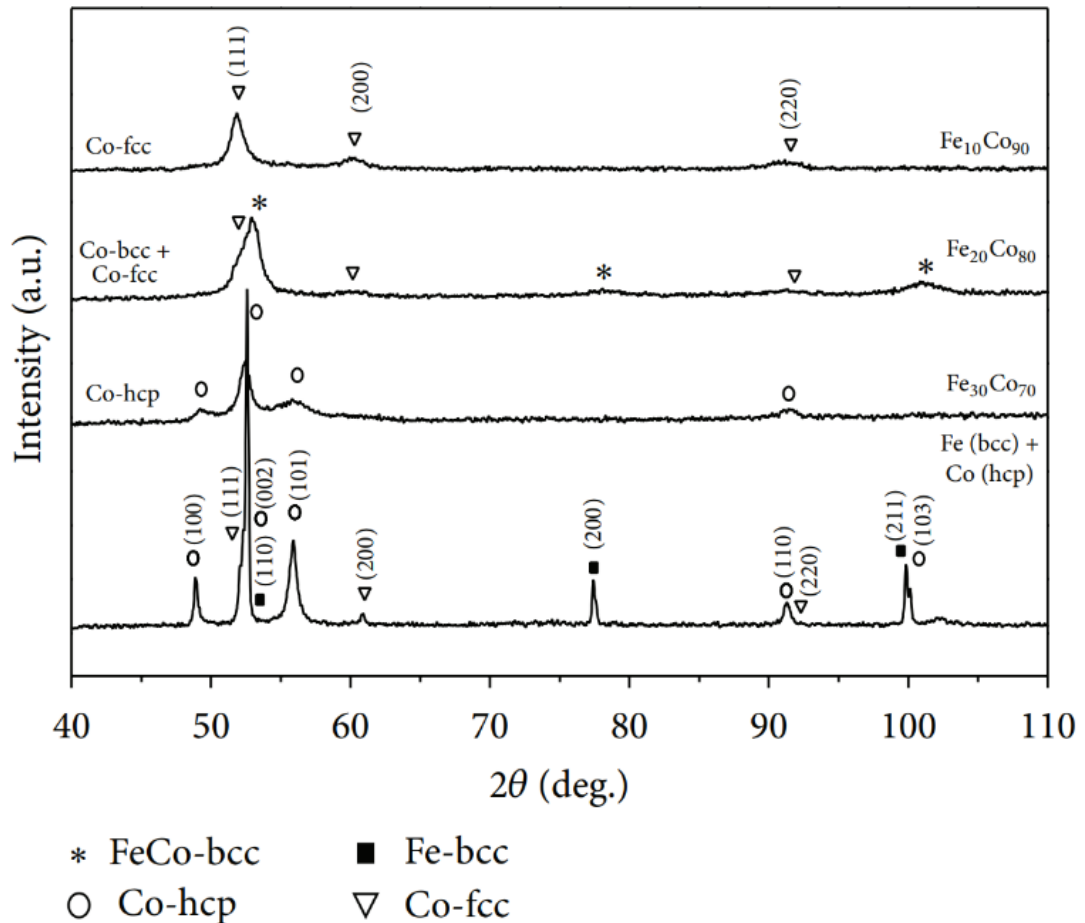


Рисунок 1.4 – Дифрактограммы сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с различными x [46]

Для богатых кобальтом сплавов ($x \geq 70$) были обнаружены различные фазы, свидетельствующие об образовании метастабильной интерметаллической фазы (FeCo) вместе с фазами ГЦК-Со и ГПУ-Со [46]. Удельная намагниченность насыщения для образцов сплавов $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ изменяется при изменении содержания Со, достигая максимального значения 225 эме/г для сплава $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ и минимального – до 154 эме/г для $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ (рисунок 1.5). Все исследованные сплавы ($\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$) имели низкую коэрцитивную силу в диапазоне от 0 до 65 Э по сравнению с другими данными [46].

Коэрцитивная сила достигает максимума 64,1 Э для $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$, далее насыщение кобальтом сплавов приводит к падению коэрцитивной силы до 24,5 Э [46]. Несмотря на простоту метода механического диспергирования материалов с целью получения порошков и возможность его масштабирования, к недостаткам

метода относят возможное нарушение фазового состава наночастиц, в частности, изменение кислородной стехиометрии у ферритов [38].

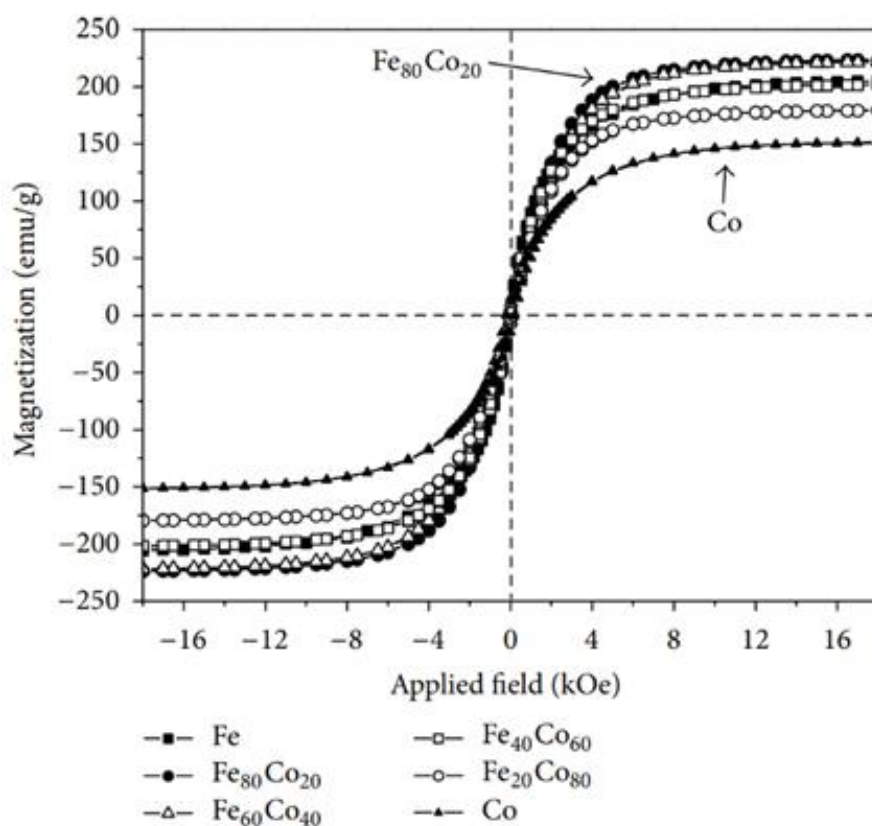


Рисунок 1.5 – Петли гистерезиса $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ с различными значениями x [46]

Кроме того, существует предел механического измельчения твердых тел, препятствующий получению наноразмерных частиц с узкой дисперсией [38]. При этом, высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования [38].

1.1.2. Магнетронное распыление

Магнетронное распыление — технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда. Магнетронное распыление характеризуется интенсивным распылением мишени, метод позволяет снижать температуру подложки на 100–200 К, что расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок [38, 47, 48].

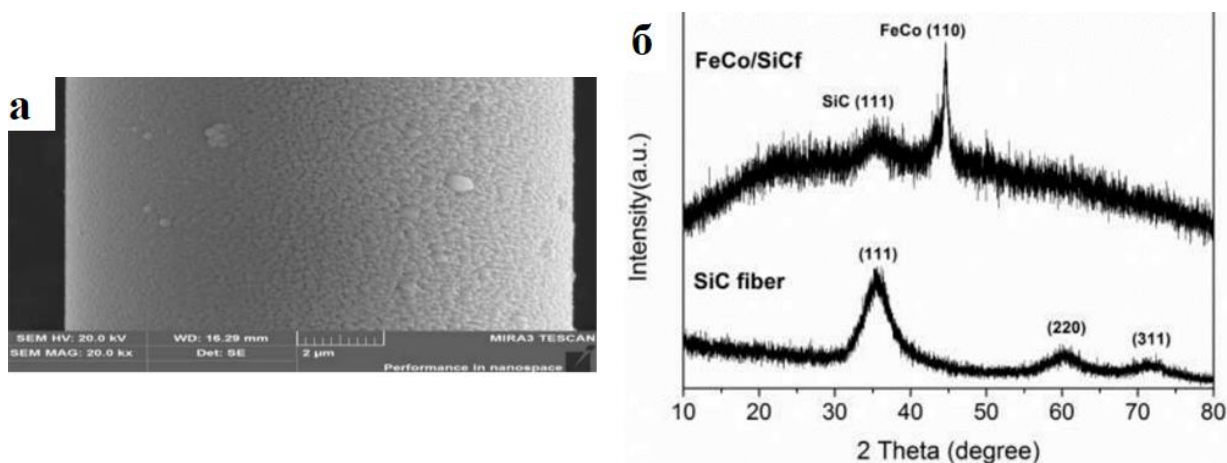


Рисунок 1.6. СЭМ изображения (а) и дифрактограмма образцов (б) [47]

Методом радиочастотного магнетронного распыления были успешно изготовлены магнитные пленки FeCo на поверхности SiC-волокна при низких температурах и высоком вакууме [47] (рисунок 1.6). Значение коэрцитивной силы композита FeCo/SiCf составляло 116,27 Э, намагниченности насыщения – 41 эме/г (рисунок 1.7 а).

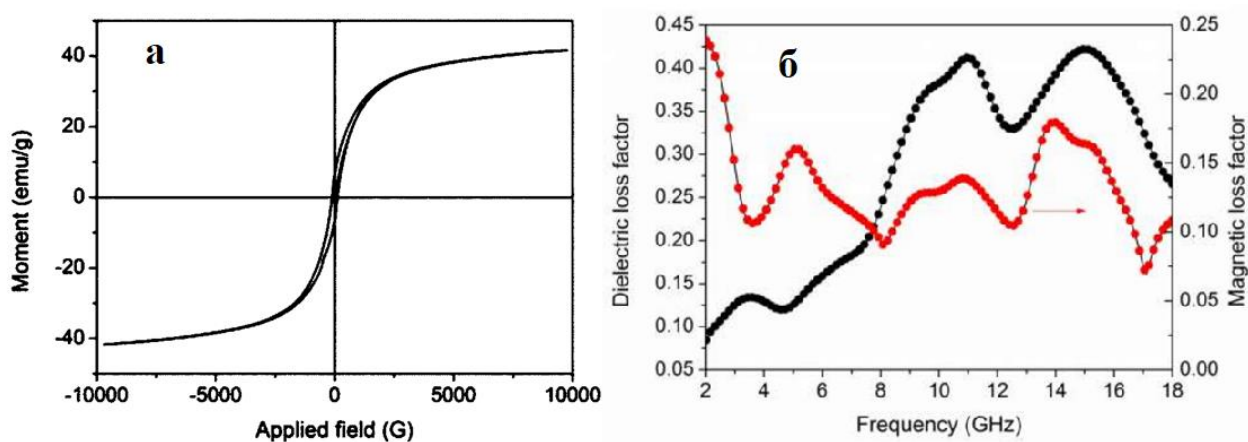


Рисунок 1.7 – Магнитный гистерезис композитов FeCo/SiCf – а, кривые диэлектрических потерь – б [47]

Композиты FeCo/SiCf показали высокие характеристики поглощения микроволн [47]. Показана роль фактора диэлектрических потерь в отражении и поглощении радиочастотного излучения (рисунок 1.7 б). В частности, материалы толщиной 3 мм имели оптимальную отражательную способность, потери – 25,51 дБ на частоте 10,73 ГГц и ширину полосы поглощения менее -20 дБ в диапазоне

частот 10,08-11,45 ГГц [47]. Прочность на разрыв композитов FeCo/SiC определялась прочностью волокон и соответствовала SiC со значением 2,38 ГПа. Преимуществами применения композитов FeCo/SiC в конструкционных материалах являются малый вес и высокая прочность и возможность поглощать микроволны в более интенсивных и широких частотах по сравнению с применяемыми в настоящее время [47].

Так, в работе [49] получены тонкие пленки с наночастицами CoFe (рисунки 1.8 а, б) методом радиочастотного магнетронного распыления на термически окисленный Si (100) субстрат-подложку. Состав полученного биметаллического наноматериала: CoFe – 50 % Co и 80% Fe. Напыление проводилось при температуре подложки 42 °С в вакуумной камере, содержащей аргон, с базовым давлением $5 \cdot 10^{-3}$ мБар и постоянной мощности излучения 200 Вт. Толщина пленки варьировалась от 4 до 10 нм. После осаждения тонкие пленки CoFe подвергались термообработке в атмосфере H₂ плазмой в течение 10 мин при 700 °С для инициации зарождения наночастиц [49]. Плазма подавалась мощным потоком 250 Вт при постоянном расходе H₂ 100 см³/мин. Образовались наночастицы среднего размера 20 нм.

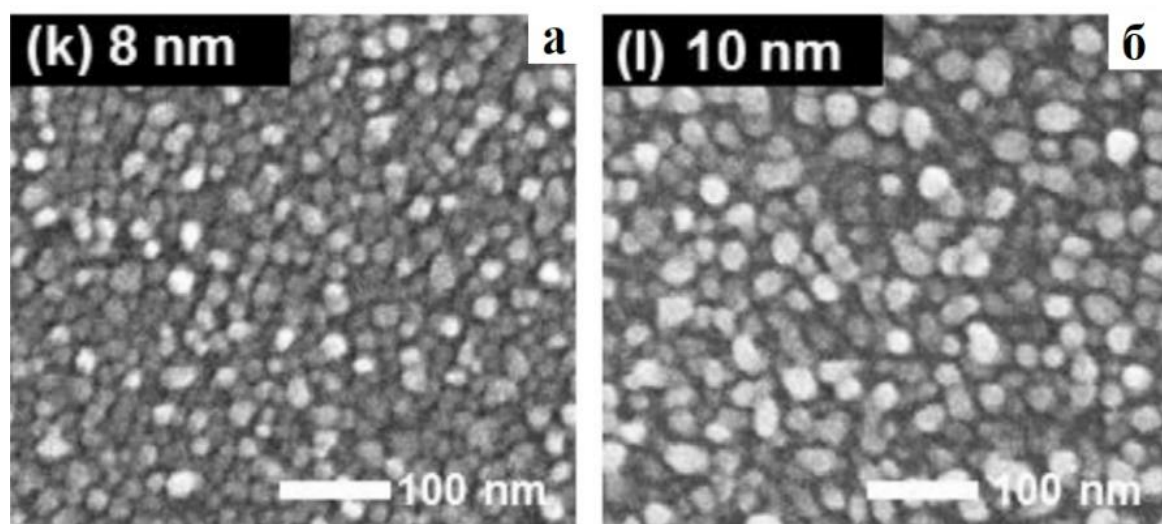


Рисунок 1.8 – Данные СЭМ для пленок толщиной 8 нм – а и 10 нм – б [49]

Авторы указывают на значительное увеличение магнисопротивления синтезированного материала при толщине пленки 4 нм и обработке 10 мин

плазмой, увеличение времени обработки приводило к росту наночастиц (рисунки 1.9 а, б) и ухудшению магниторезистентных свойств [49].

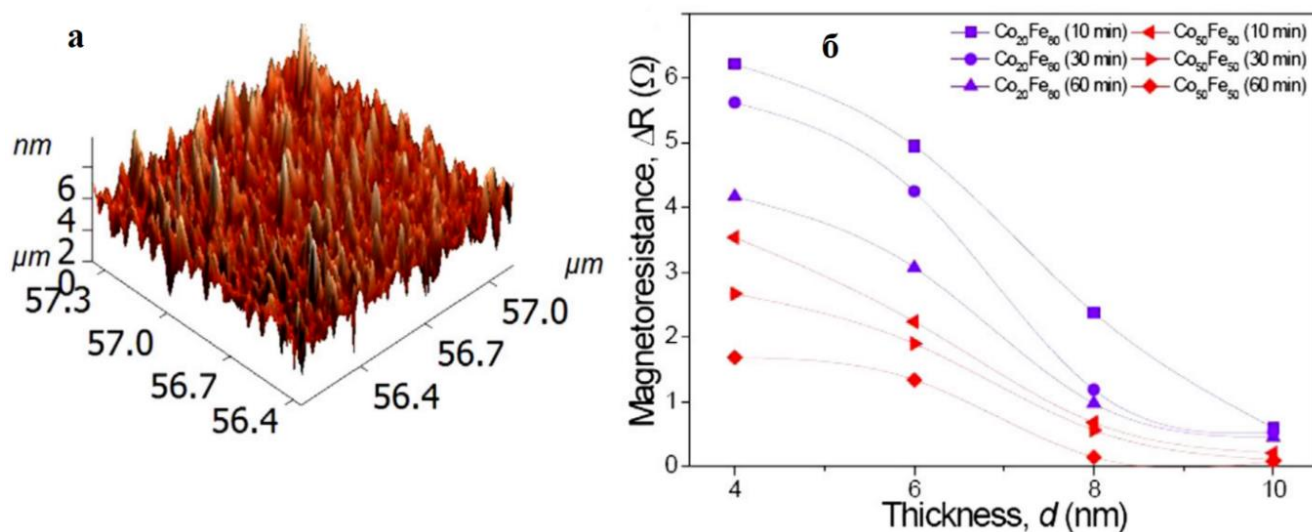


Рисунок 1.9 – Зависимость магнитосопротивления FeCo от толщины пленки [49]

Abuin и др. получены образцы наночастиц $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ размером 20 нм (рисунок 1.10 а), выращенные на постоянном и импульсном источнике тока методом магнетронного распыления [50]. Авторы использовали частоту 155 кГц, время включения 3,55 мкс и обратное время релаксации 2,9 мкс. Использование подложки на основе Si (5 мм × 4 мм) является оптимальным для работы с магнитомягким материалом. В работе показано, что на магнитные характеристики конечного материала $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ основное влияние оказывает не мощность источника, а тип источника тока плазмы (постоянный или пульсирующий постоянный) [50]. Пульсирующий ток позволяет получать наночастицы с заметно сниженной коэрцитивной силой по сравнению с постоянным током. Увеличение атомных расстояний в ОЦК решетке FeCo находится в прямой корреляции с магнитными свойствами. Показано, что коэрцитивная сила удваивается при увеличении напряжений в атомной решетке (рисунок 1.10 б).

Авторы отмечают, что баланс между расширением и сжатием атомных решеток, обнаруженный на образцах синтезированных импульсным постоянным

током, дает начало для создания высококачественных пленок с очень низкой коэрцитивностью до 37 Э (при 80 Вт) [50].

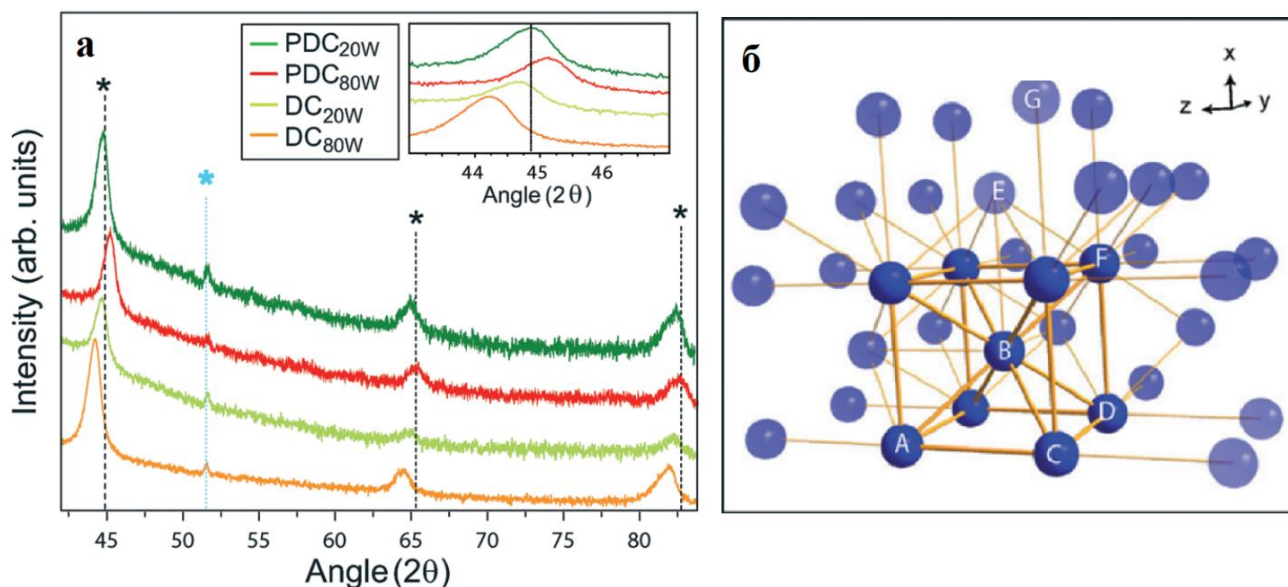


Рисунок 1.10 – Данные РФА для $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$, полученных при различных мощности и источнике тока – а, кристаллическая решетка $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ [50]

1.1.3. Метод лазерной абляции

Лазерная абляция подразумевает совокупность сложных физико-химических процессов, результатом которых является удаление вещества с поверхности или из объема твердого тела с помощью мощного электромагнитного излучения. В работе [51] применяли лазер с источником Nd:YVO4 (типа: RAPID: Lumera laser) в режиме пикосекундного импульса длительностью 10 пс с длиной волн 532 и 355 нм и частотой 1 МГц [51]. Абляция происходила на малые пластины размером 10 мм × 10 мм, погруженные в сосуд с 6 мл ацетона. Пластины были изготовлены из $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ (Vacoflux 50 от Vacuumschmelze) – магнитно-мягкий сплав с высокой намагниченностью насыщения около 2,3 Тл или 220 эме/г. Полученные наночастицы FeCo размером от 10 до 50 нм (рисунок 1.11 а) имели намагниченность насыщения 222 эме/г (рисунок 1.11 б), а на их поверхности идентифицированы окисные пленки, что указывает на нестабильность и реакционную способность структуры [51].

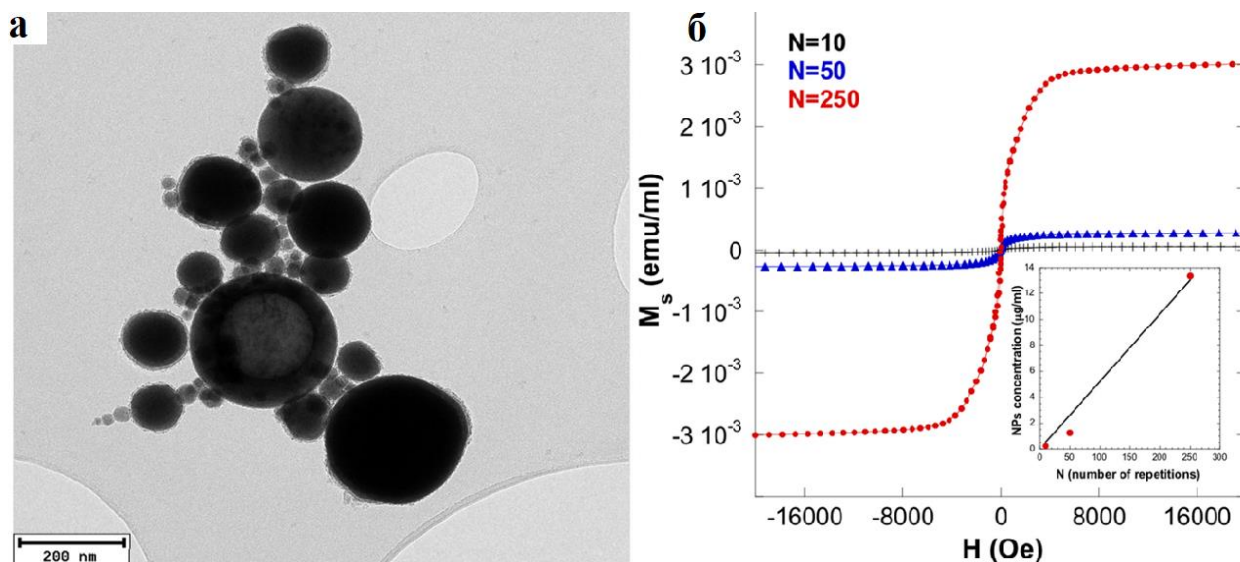


Рисунок 1.11 – ПЭМ-изображения наночастиц FeCo, полученных лазерной абляцией с использованием техники лазерной абляции: (а) $\lambda = 355$ нм, $N = 250$, б) петли гистерезиса сплава FeCo, полученного лазерной абляцией [51]

Исследовательская группа Lin и др. [52] показали перспективность использования метода импульсной лазерной абляции для получения магнитных коллоидных систем (рисунок 1.12). Авторами создана объемная мишень из сплава FeCo (50:50 ат.%), которую погружали в дистиллированную воду, в сосуд квадратного сечения и проводили лазерную абляцию Nd: YAG-лазером с длиной волны 532 нм, длительностью импульса около 10 нс и частотой 10 Гц [52].

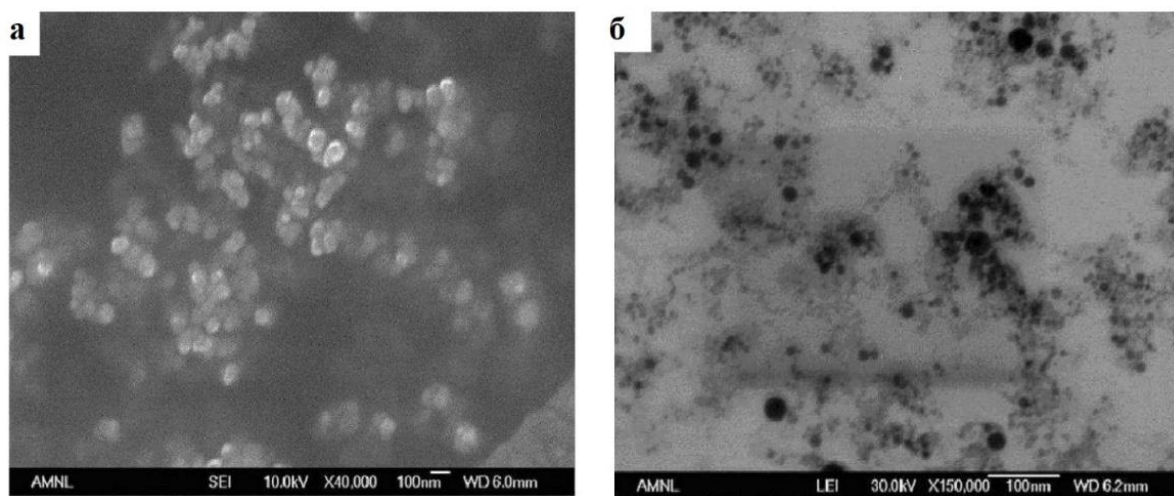


Рисунок 1.12 – Микрофотографии наночастиц FeCo в коллоидном растворе, синтезированных 7-минутным облучением: а) ПЭМ, б) СЭМ [52]

Согласно данным ПЭМ образца FeCo (рисунок 1.12 а), размер наночастиц варьируется от 5 до 40 нм. Данные СЭМ (рисунок 1.12 б) указывают на нестабильность полученных наночастицы и тенденцию к агрегированию с образованием кластеров размером от 50 до 100 нм [52].

1.1.4. Пиролиз под действием инфракрасного, ультразвукового и теплового источника

Джардималиевой и др. [53] установлено, что продукты пиролиза (673 К) акриламидного комплекса нитрата Co(II) представляют наноразмерные частицы Co, капсулированные в карбонизированной матрице (рисунок 1.13 б). В зависимости от T_{exp} (673, 873 и 1073 К) средние размеры частиц составляют 5, 7 и 21 нм соответственно [53]. Дифрактограммы (рисунок 1.13а) продуктов пиролиза CoAAm, полученных при 643 и 873 К соответствуют ГЦК β -фазе кобальта с параметром решетки $a_1=3.54470 \text{ \AA}$. Исследование продукта термолиза, полученного при 1073 К, указывает на формирование двух фаз: металлического Co ($a_1=3.5447 \text{ \AA}$) и CoC_x ($a_2=3.61265 \text{ \AA}$) [53].

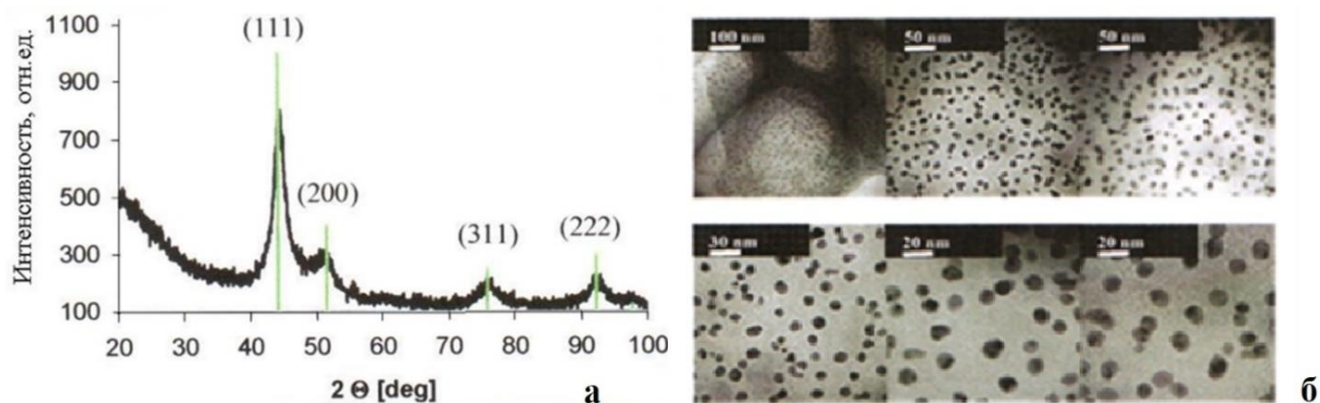


Рисунок 1.13 – Рентгеновская дифрактограмма – а, данные ПЭМ для продукта термолиза CoAAm, полученного при температурах 673 К– б [53]

В работе [54] получены нанокристаллические сферические частицы сплава CoFe на установке, схема которого представлена на рисунок 1.14:

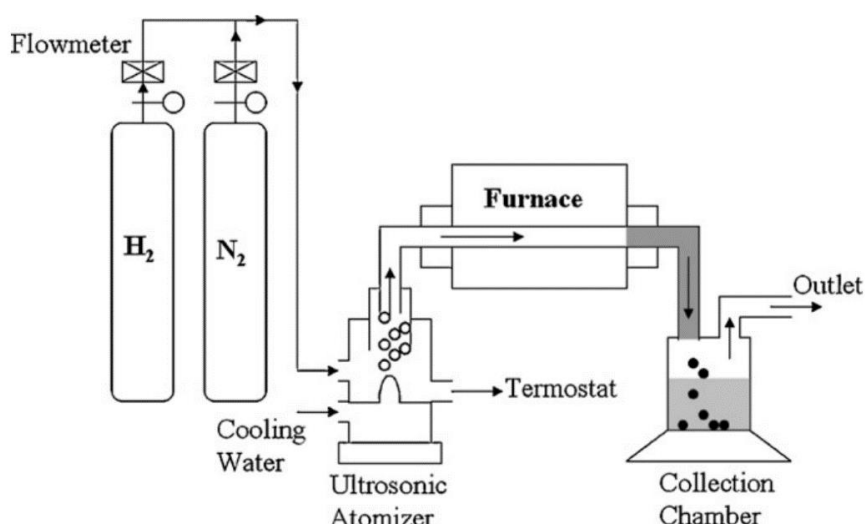


Рисунок 1.14 – Схема установки для синтеза наночастиц CoFe [54]

Эксперименты проводились при 800 °С путем пиролиза исходного раствора CoCl_2 и FeCl_3 с концентрацией 0,05 и 0,4 моль/л соответственно. В ультразвуковом распылителе Pyrosol 7901 (Ramine Baghai Instrumentation) с частотой 2,1 МГц были получены мелкие капли аэрозоля [54]. Аэрозоль транспортировался газом H_2 -носителем/восстановителем через кварцевую трубку (длина 0,7 м и диаметр 0,02 м) в электрическую обогреваемую печь (Ströhlein) с контролем температуры ± 1 °С [54]. Данные РФА и ПЭМ анализа подтвердили образование нанокристаллических частиц CoFe с объемноцентрированной кубической решеткой равномерного распределения по размерам, со средним размером от 25 до 27 нм (рисунки 1.15 а, б).

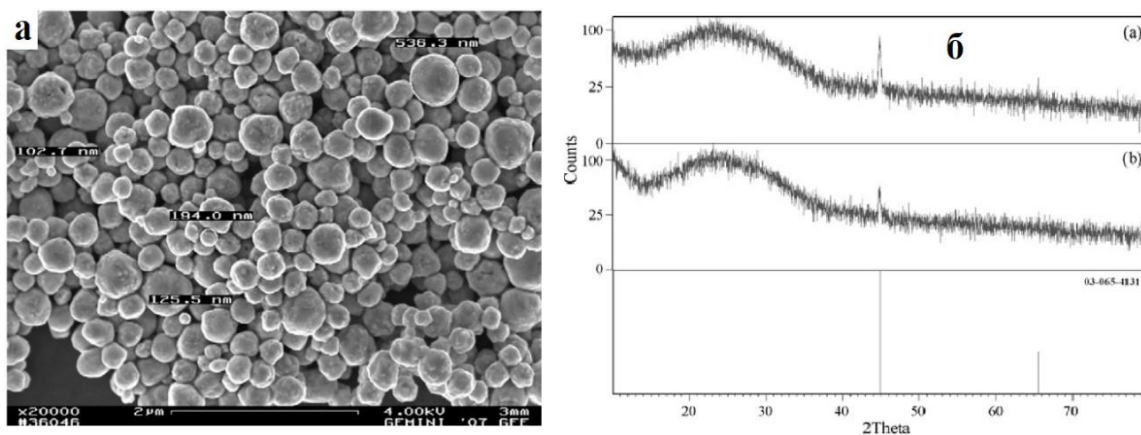


Рисунок 1.15 – Данные ПЭМ – а, данные РФА – б [55]

Научной группой МИСиС Попковой А.В. и др. разработаны методы получения нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ац}\cdot\text{ац}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ с контролируруемыми электрофизическими и магнитными свойствами с использованием ИК-нагрева до 600-800 °С путем разложения солей металлов до оксидов с последующим их восстановлением (рисунки 1.16 а, б, в) [38]. Методом РФА и ПЭМ установлено (рисунки 1.16 а, б, в), что металлоуглеродные нанокompозиты представляют собой дисперсию равномерно распределенных наночастиц интерметаллидов FeCo различного стехиометрического состава в нанокристаллической углеродной матрице.

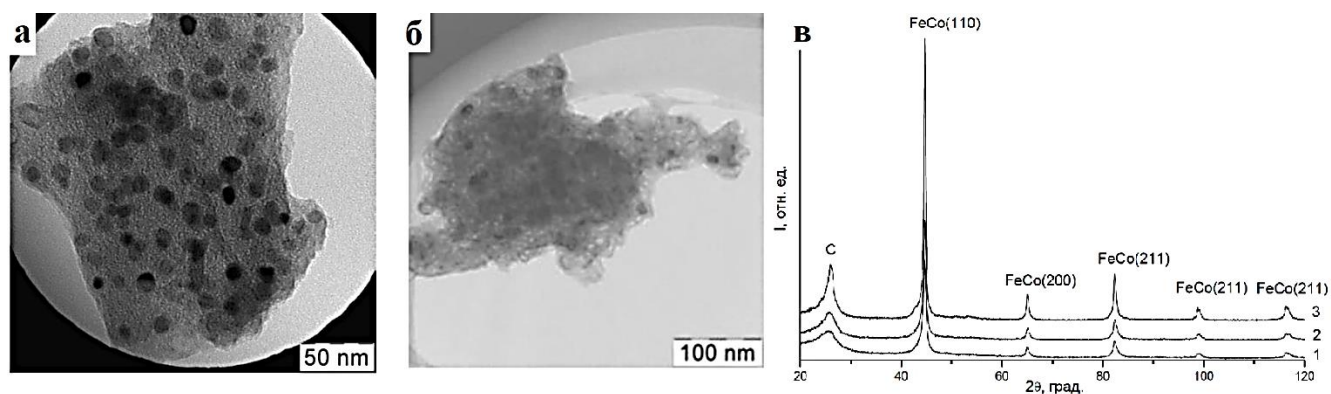


Рисунок 1.16 – Данные ПЭМ – а и РФА – б для нанокompозита FeCo/C [38]

Методами РФА и КР-спектроскопии показано, что структура матрицы изменяется от аморфной до нанокристаллической в интервале температур синтеза 500–900 °С, при этом рост температуры синтеза приводит к росту размеров кристаллитов. Материалы проявляют ферромагнитные свойства. Наибольшие значения намагниченности насыщения $64 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ получены в нанокompозитах на основе прекурсора $\text{Fe}_{\text{ац}\cdot\text{ац}}\text{-Co}_{\text{ац}}/\text{ПАН}$ (рисунки 1.17 а, б), синтезированного при 800 °С ($\text{Fe}:\text{Co}=1:1$, $C_{\text{Me}} = 20 \text{ масс.}\%$) [38].

Попковой и др. при исследовании радиопоглощающих свойств полученных нанокompозитов показано (рисунки 1.18 а, б, в), что увеличение температуры синтеза приводит к росту намагниченности нанокompозитов за счет увеличения

размеров металлических наночастиц и к росту коэффициента поглощения за счет роста значений тангенса магнитных потерь [38].

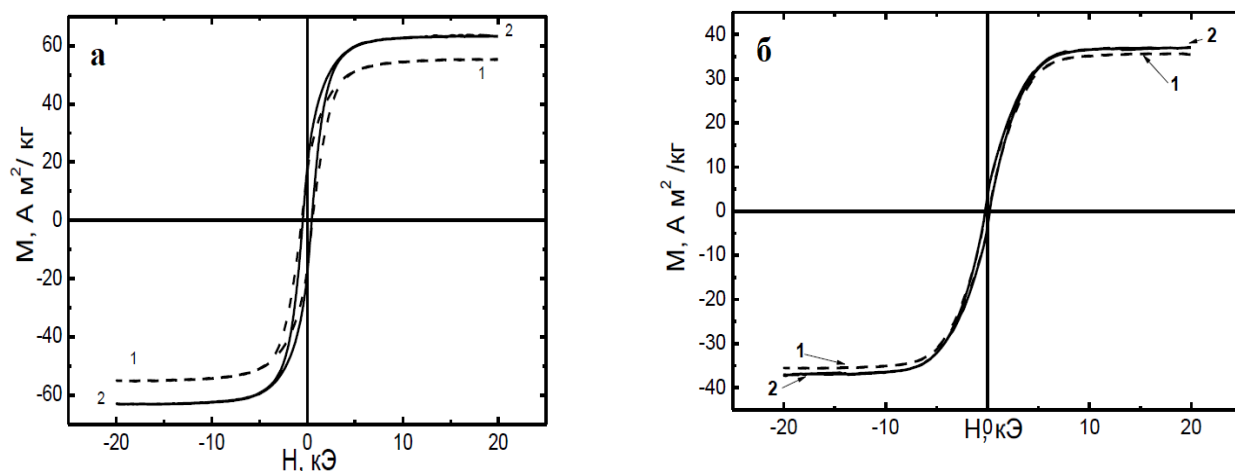


Рисунок 1.17 – Петли ферромагнитного гистерезиса нанокompозита FeCo/C, синтезированного при различных температурах 700 °C – а и 900 °C – б [38]

Коэффициент отражения в диапазоне частот 25-40 ГГц не превышает -12 дБ, при этом поглощение составляет более 90 %.

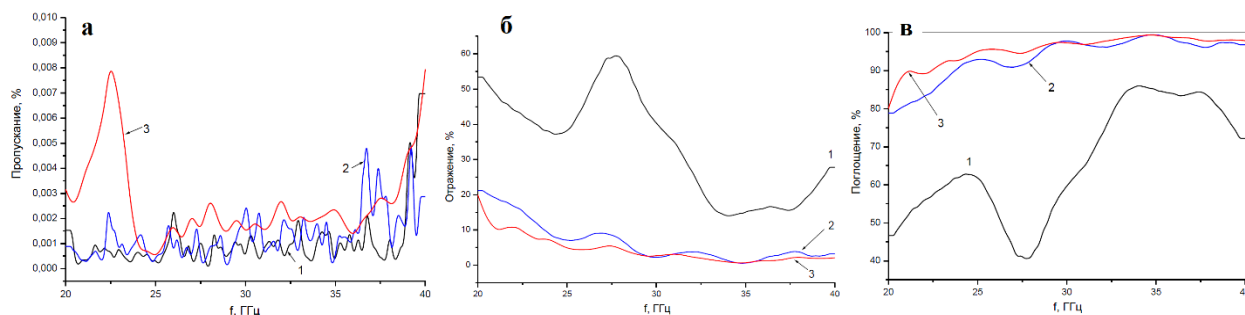


Рисунок 1.18 – Данные анализа взаимодействия с радиочастотным излучением.

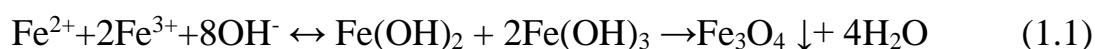
Пропускание волны – а, отражение волны – б, поглощение волны – в [38]

Полученные результаты показали перспективность использования металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C на основе ПАН в качестве эффективных материалов для создания поглотителей СВЧ-излучения [38].

1.2. Химические методы синтеза

1.2.1. Методы прямого осаждения

Метод получения магнитных наночастиц (МНЧ), разработанный Массартом в 1980 г., заключается в смешивании солей двух и трехвалентного железа в соотношении 1:2 М в сильнощелочных растворах (рН 8–10) при комнатной или повышенной температуре. Обычно аммиак добавляют при температуре 75–90 °С в инертной атмосфере после растворения солей Fe (II) и Fe (III) в водной среде. Реакция протекает по схеме (1.1) [55]:



Размер и форма наночастиц конечного материала зависят от типа используемых солей железа и соотношения ионов Fe(III)/Fe(II), температуры реакции, значения рН, типа щелочи, скорости перемешивания и осаждения. Например, частицы Fe₃O₄ легко окисляются в присутствии кислорода, по этой причине реакцию необходимо проводить в инертной атмосфере [56]. Также МНЧ могут быть стабилизированы низкомолекулярными поверхностно-активными веществами или функционализированными полимерами [56]. Недостатком прямого осаждения является образование частиц с достаточно широким распределением по размерам и низкой кристалличностью [56].

Koutsopoulos с соавторами [48, 56] показали роль соотношения концентраций солей-предшественников и типа щелочи при использовании метода прямого осаждения солей-предшественников металлов для синтеза наночастиц сплава FeCo на углеродных подложках (рисунки 1.19 а, б). Авторам работы удалось с использованием метода прямого осаждения контролировать состав наночастиц сплава FeCo [57-59] путем изменения соотношения концентраций солей-предшественников и типа щелочи.

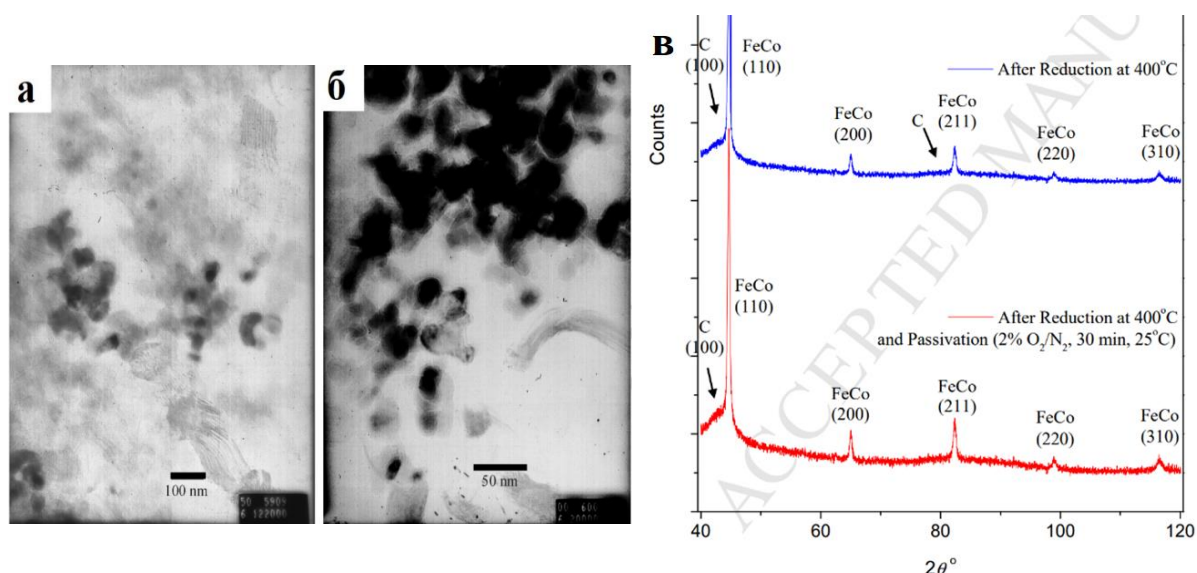


Рисунок 1.19 – ПЭМ-изображения (а, б) и дифрактограммы (в) наночастиц сплава FeCo, нанесенных на углеродные микрочастицы. рН до 9,2 установлен с помощью (а) NH_3 или (б) NaOH [48]

Преимуществами предложенных авторами условий синтеза метода осаждения оксидов металлов для образования сплава является восстановление оксидов железа при достаточно низкой температуре ($400\text{ }^\circ\text{C}$) при использовании аммиака с целью создания щелочной среды. При этом, для полного восстановления металлов с образованием сплава при $500\text{ }^\circ\text{C}$ использовали NaOH , что подтверждено РФА (рисунок 1.19 в) [48]. Анализ частиц с диаметром 13 и 23 нм показал, что наночастицы FeCo меньшего диаметра (13 нм) склонны к окислению при пассивации образца при $25\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как наночастицы большего размера, полученные в результате соосаждения, были устойчивы к окислению при тех же условиях [48].

Wang и др. [60] получили методом осаждения серию композитов FeCo/Фосфат (FCP) с варьируемой концентрацией железа. Электрокаталитическая активность полученных материалов сильно зависела от подстройки состава предшественников Fe и Co [60]. Авторы установили, что катализатору FeCo/Фосфат требуются напряжение всего 273 и 298 мВ, чтобы управлять плотностями тока 10 и 50 mA cm^{-2} . Исследована кинетика электродных процессов,

показано, что материал имеет низкий Тафелевский наклон 35,9 мВ/дек и выход по Фарадею (ток обмена на электродах) ~ 96% вместе с устойчивой стабильностью во времени (рисунок 1.20) [58, 60].

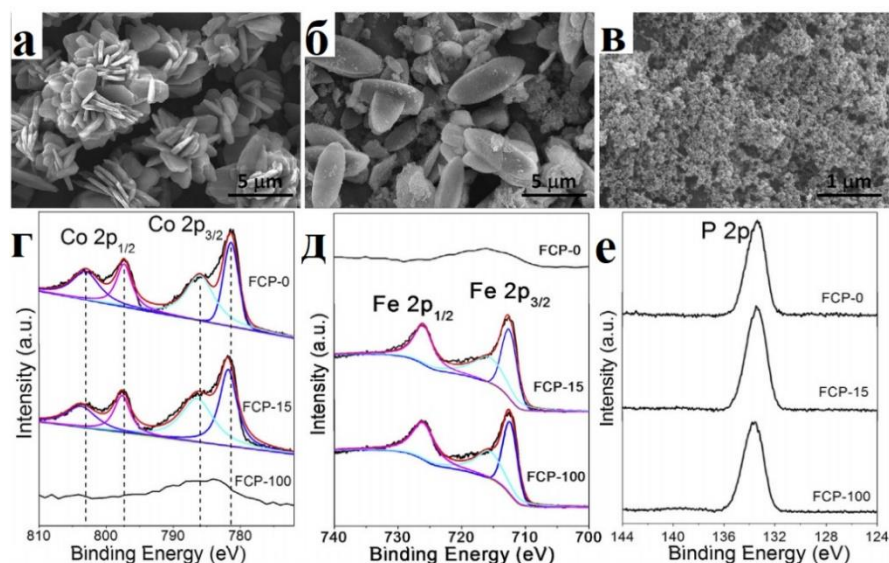


Рисунок 1.20 – СЭМ-изображения (а) FCP-0, (б) FCP-15 и (в) FCP-100.

Спектры XPS высокого разрешения элементов (г) Co, (д) Fe и (е) P [60]

Shin et al. [61] продемонстрировали оптимальное время реакции соосаждения солей железа для получения наночастиц FeCo с наиболее однородными по размеру частицами и высокими магнитными характеристиками. Установлено, что полученные в течение 4 ч наночастицы FeCo имели оптимальный размер и однородность по размерам по сравнению с наночастицами, полученными в течение 1 и 8 ч (рисунки 1.21 а, б, в).

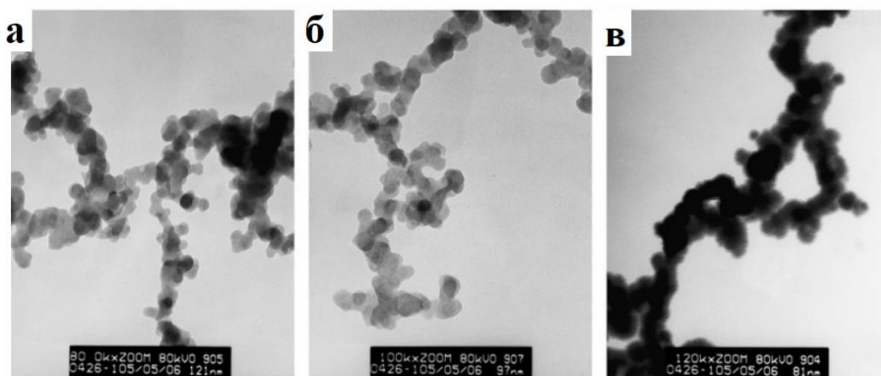


Рисунок 1.21 – ПЭМ-микротографии наночастиц FeCo, полученных методом соосаждения в течение (ч): (а) 1, (б) 4, (в) 8 [60]

Данные РФА подтвердили образование наночастиц FeCo (рисунок 1.22, а). Наибольшей намагниченностью насыщения обладали полученные в течение 4 ч наночастицы FeCo (рисунок 1.22, б) [61].

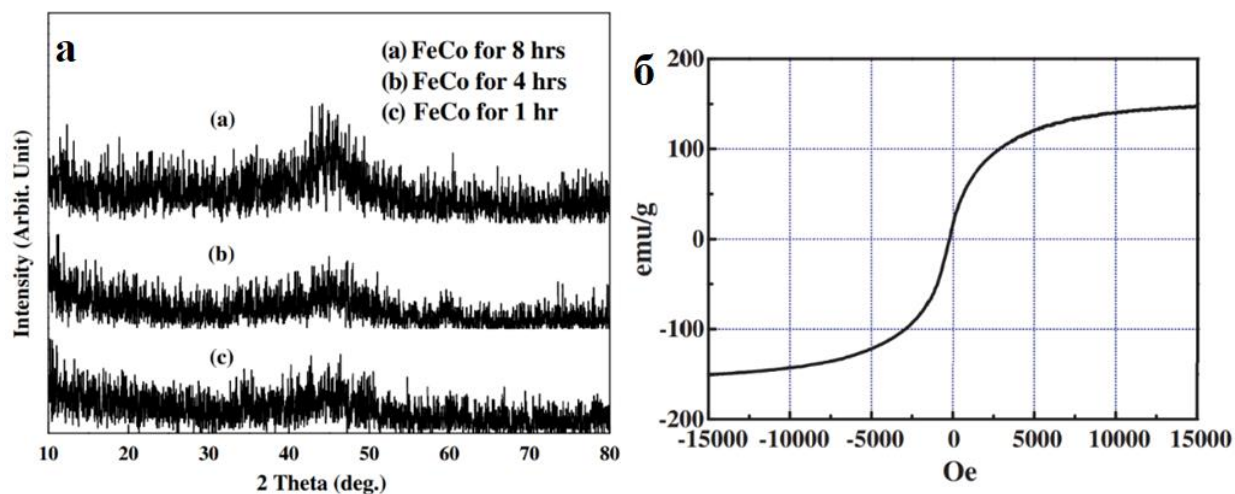


Рисунок 1.22 – Дифрактограммы и петли гистерезиса наночастиц FeCo, полученных в течение (а) 1 ч, б) 4 ч и (с) 8 ч [61]

1.2.2. Золь-гель синтез

Одним из перспективных способов получения многокомпонентных материалов, содержащих ферро- и ферримагнитные наноструктуры, является золь-гель метод, при использовании которого конечный ферромагнитный материал формируется из золь-коллоидного раствора (рисунок 1.23) [62, 63]. Данным методом могут быть получены, в частности, двумерные и трёхмерные структуры, состоящие из наночастиц ферримагнетика, размещённых в диамагнитной матрице (SiO_2), причем для каждой из фаз характерно отсутствие примесей и однородность фазового состава [62]. Этапы проведения синтеза данным методом включают: приготовление раствора, обычно содержащего алкоксиды металлов $\text{M}(\text{OR})_n$, образование геля, сушка и термообработка. Гидролиз проводят в органических растворителях с последующей полимеризацией до формирования коллоидной суспензии по реакциям (1.2-1.3) [38, 62]:





Коллоидная суспензия подвергается дальнейшей обработке для получения различных форм материала.

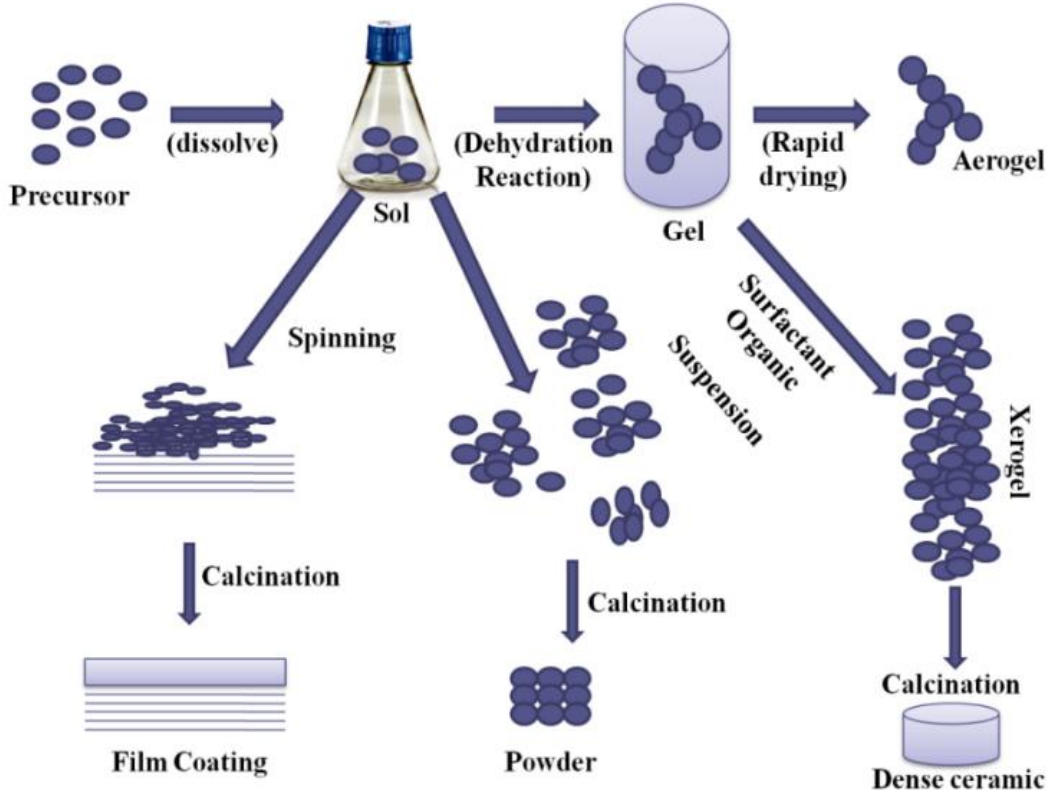


Рисунок 1.23 – Схема синтеза наночастиц методом золь-гель синтеза [63]

Семченко с соавторами описан золь-гель метод синтеза матриц, обладающих магнитными свойствами, где в качестве исходных – легирующих соединений использовались $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$. Получены АСМ-изображения поверхности объемных золь-гель матриц с суммарной концентрацией $FeCl_3$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, равной 20 масс. % [63]. В матрицах, легированных соединениями $Fe(NO_3)_3$, $Mn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, присутствовали ферромагнитные частицы со средним размером порядка 200 нм [63]. АСМ-изображения (рисунки 1.24 а, б) полученных гель-плёнок состава $Fe_x-CoO-SiO_2$ подтверждают образование наночастиц со средним размером 50 нм, для которых характерна кубическая симметрия и наличие углубления со средним диаметром 30 нм [63].

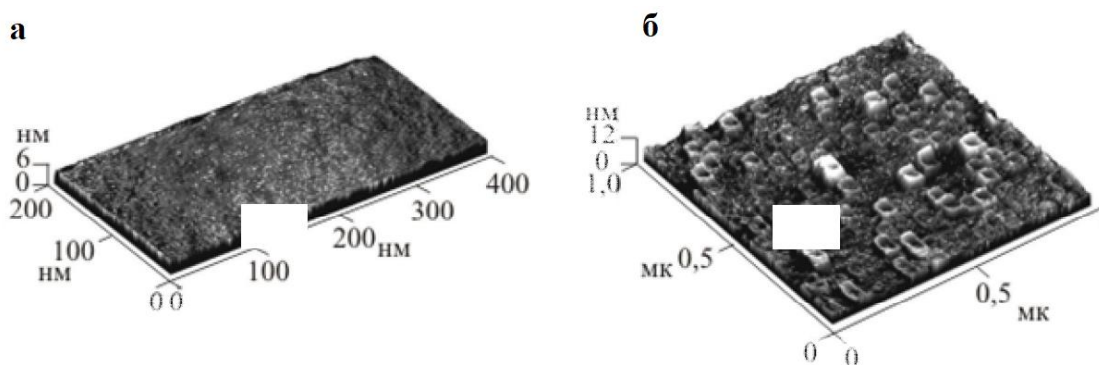


Рисунок 1.24 – АСМ-изображение поверхности чистых – а, и Fe-Co-содержащих гель-плёнок, синтезированных при 750 °С (20 мин) [63]

Braga et al. [64] методом золь-гель синтеза получили частицы FeCo с высокой химической и термической стабильностью против окисления до 250 °С. Показано, что температура восстановления и скорость подачи водорода при 600 °С (поток: 40 мл/мин H₂) и при 700 °С (поток: 25 мл/мин H₂) напрямую влияют на образование сплава FeCo [64]. Установлено, что синтезированный сплав FeCo имеет высокие значения H_c = 400 Э и M_s = 180 эме/г соответственно (рисунок 1.26 в). Средний размер частиц составлял 27 нм (рисунок 1.25, а, б) [64].

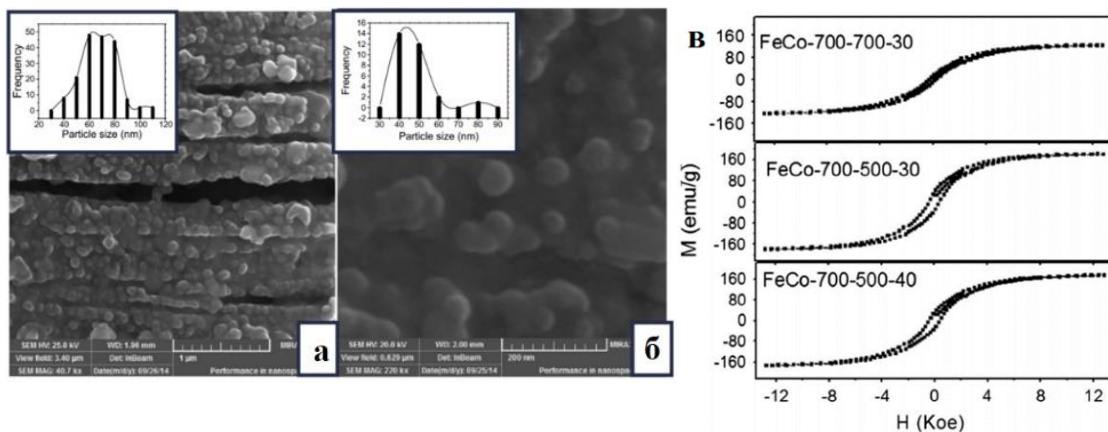


Рисунок 1.25 – СЭМ изображения полученных материалов (а, б), петли гистерезиса (в) [64]

Carta et al. [65] представлен универсальный золь-гель подход, способный производить однородный и прозрачный мезопористый композит из чистого кремнезема SBA-16 и нанонаполнителя Co и Fe/Co. Полученные монолиты около 3 см в диаметре стабильны при прокаливании 500 °С и восстановлении при 800 °С

и их упорядоченная (согласно ПЭМ и РФА) мезопористая структура сохраняется длительное время (рисунки 1.26, а, б, в).

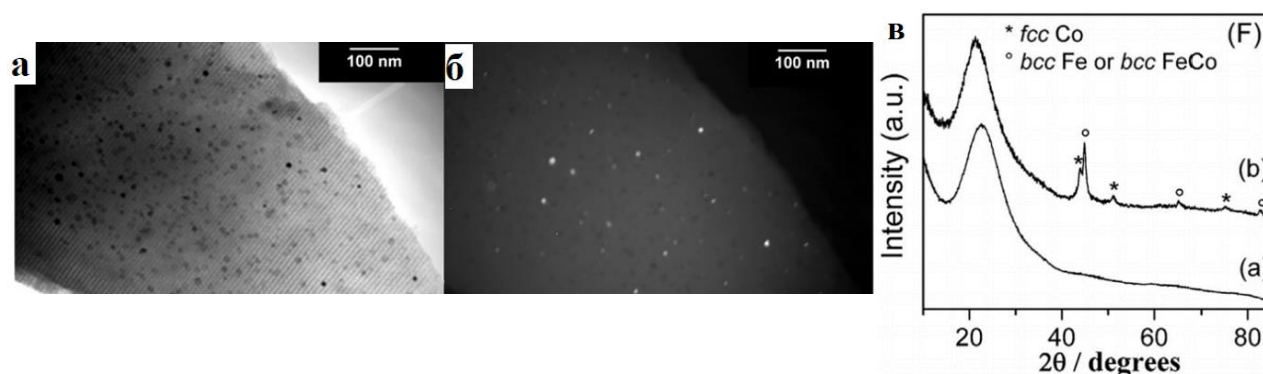


Рисунок 1.26 – ПЭМ образцов SBA-16 и нанонаполнителя Co, Fe/Co (а,б) и дифрактограмма (в) [65]

При восстановлении образуются наночастицы чистого ГЦК Co без следов окисления в нанокompозите, содержащем только Co, тогда как ОЦК Fe и ГЦК Co присутствуют в образцах, содержащих как Fe, так и Co с частично окисленными наночастицами ОЦК Fe. Предлагаемый синтетический путь представляет собой общий способ получения упорядоченных мезопористых монолитов с большим потенциалом в таких областях как катализ, оптика и биомедицина. Фактически, этот золь-гель путь может распространяться на другие области применения, поскольку гели сохраняют реакционную форму при варьировании дисперсной фазы [65].

С помощью золь-гель метода с использованием тетраметилортосиликата и комплекса $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ получены металлуглеродные нанокompозиты, магнитные свойства которых можно изменять путем допирования или воздействия света [38, 66]. К недостаткам золь-гель метода относятся многостадийность технологических режимов, наличие химически агрессивной среды, которая затрудняет получение наночастиц материалов без содержания оксидов [38].

1.2.3. Химическое восстановление

Метод основан на восстановлении растворов, содержащих определенное количество ионов металлов в мощном восстановителе типа гидразингидрата.

Кинетика процесса зависит от pH реакционной среды, а возможность добавлять на этапе синтеза различные стабилизаторы позволяет получать инкапсулированные наночастицы. Метод в конечном счете позволяет контролировать кинетику, стабильность и распределение конечного продукта. В работе [67] методом мгновенного химического восстановления получен эквиатомный сплав FeCo со средним размером частиц 140 и 30 нм. Авторами отмечена важность контроля времени введения прекурсоров (Fe, Co, Pt, и NaOH) в реакционную зону, так как это напрямую влияет на размер наночастиц [67]. Согласно данным РФА (рисунок 1.27 а) и ПЭМ (рисунок 1.27 б), полученные порошки FeCo демонстрируют пики, характерные для ОЦК FeCo, также присутствуют фазы оксидов.

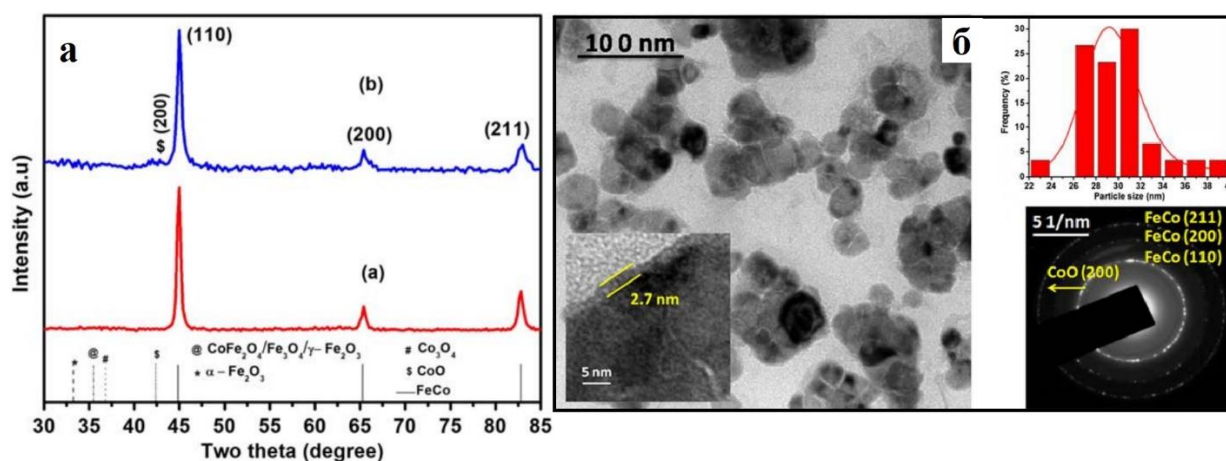


Рисунок 1.27 – Данные РФА – а, ПЭМ-изображение FeCo, распределение частиц по размерам – б, (на вставке показаны полосы решетки и оксидный слой в режиме высокого разрешения) [67]

Согласно ПЭМ материал имеет равномерное распределение по размерам, состоит из множественных конгломератов. Поверхность частиц имеет оксидную пленку толщиной 2,7 нм, что характеризует материал, как нестабильный. На рисунке 1.28 представлено исследование магнитных свойств, которое показало, что при 300 К намагниченность насыщения и коэрцитивная сила FeCo составляют 148 эме/г и 576 Э соответственно [67].

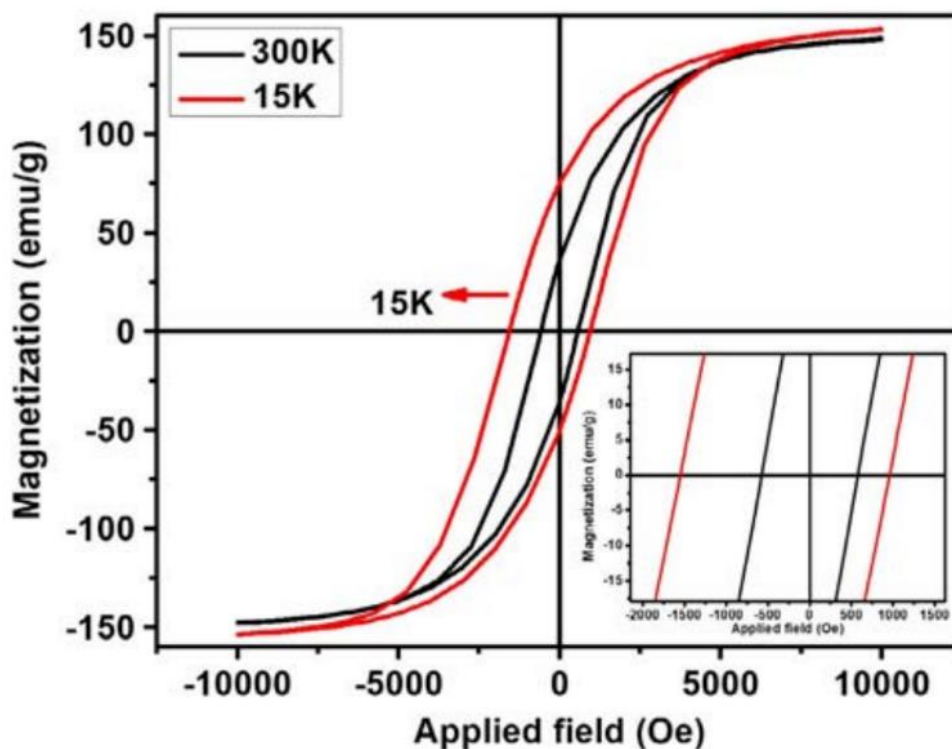
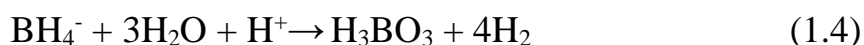
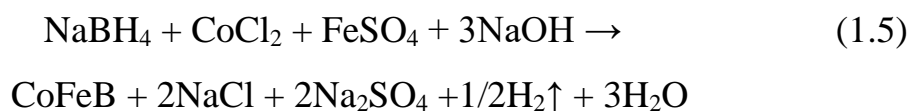


Рисунок 1.28 – Петли гистерезиса для биметаллических наночастиц [67]

Успешный синтез наночастиц CoFeV проведен в работе [68] методом химического восстановления соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе NaBH_4 , используемого в качестве источников бора и восстановителя. Поведение восстановителя в водном растворе описано авторами через химическую реакцию (1.4) [68]:



В присутствии солей металлов ионы Co^{2+} и Fe^{2+} восстанавливаются согласно реакции (1.5) [68]:



Агломерации частиц авторы исследования избежали применением поливинилпирролидона (ПВП), который действовал как диспергатор и агент, контролирующий размерность наночастиц [68].

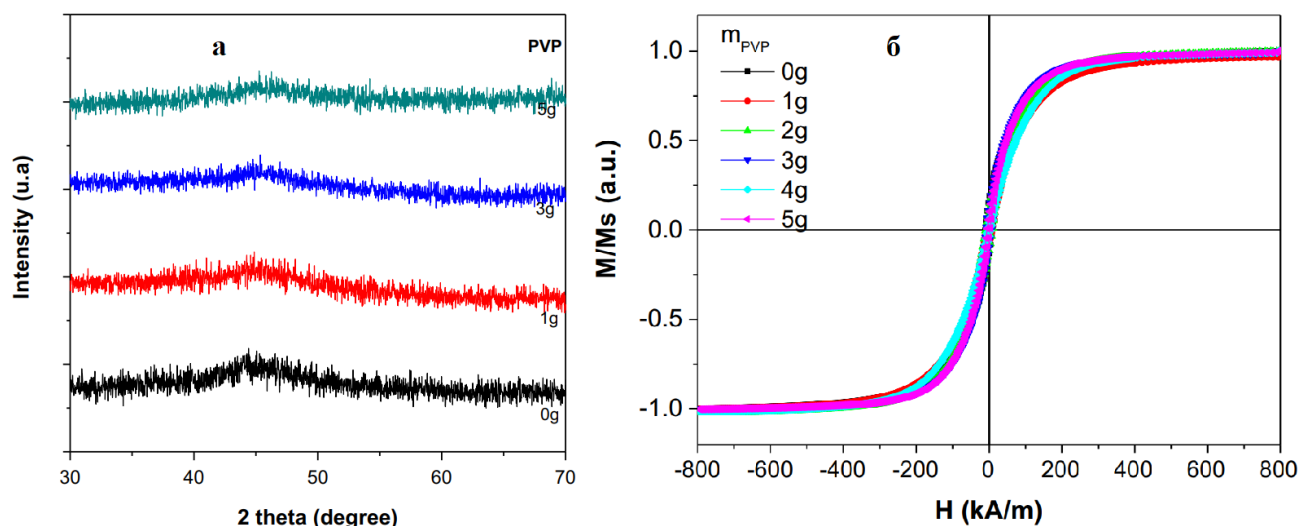


Рисунок 1.29 – Данные РФА Co-Fe– а, петли гистерезиса для Co-Fe-V с различной концентрацией ПВП [68]

Показано, что варьирование температуры химического синтеза (0-20 °С) и соотношения компонентов бифазной системы FeCo оказывает значительное влияние на магнитомягкие свойства, размерность и аморфность конечной структуры (рисунки 1.29 и 1.30).

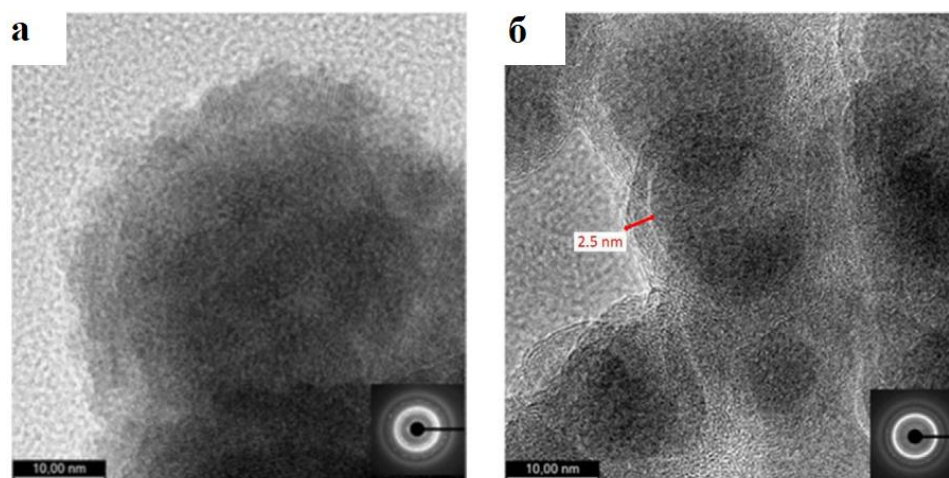


Рисунок 1.30 – Данные ПЭМ для Co-Fe-V. 0% ПВП – а, 3% ПВП – б [68]

1.2.4. Сополимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров для создания металлических нанокompозитов

Перспективным направлением саморегулируемого синтеза металлополимерных нанокompозитов является фронтальная полимеризация (ФП) твердых металлосодержащих мономеров [69, 70]. Фронтальная полимеризация –

это послойное самоподдерживающееся химическое превращение (автоволновой процесс), при котором локализованная зона интенсивной реакции (фронт полимеризации) проходит по объему полимеризуемого соединения (мономера). По сравнению с обычной объемной полимеризацией имеет ряд важных преимуществ: более низкий расход энергии, высокие показатели и малое время реакции, большие степени конверсии и возможность проведения полимеризации в твердофазных условиях [70]. Режим ФП реализуется следующим образом: на короткое время периода времени (до 10-20 с) система подвергается термическому возмущению за счет нагрева небольшой части реагирующего объема заготовки электронагревателем или стационарным внешним теплоносителем, настроенным на заданную температуру. Дальнейшая полимеризация поддерживается внутренним ресурсом системы, протекающем в узком температурном диапазоне близком к адиабатическому разогреву реакционной смеси. При этом визуально наблюдается появление зоны расплава (фазовый переход 1-го рода) и изменение окраски заготовки по перемещению границы которой и происходит контроль за динамикой реакции. Первый и единственный зарегистрированный случай термического инициирования ФП в конденсированной фазе – разложение акриламидных (ААм) комплексов нитратов переходных металлов $[M(CH_2 = CHC(O)NH_2)_4] (NO_3)_n \cdot xH_2O$, где $M = CrIII, MnII, FeIII, CoII, NiII, CuII, ZnII, PdII$ [71]. Две последние стадии являются экзотермическими, что является основной причиной инициирования полимеризации и развития ФП режима. Скорость изотермического выделения газа (W) в статическом неизотермическом реакторе (режим СГА) в зависимости от степени превращения (η) удовлетворительно аппроксимируется до ($\eta \leq 0.9$) уравнением автокатализа первого порядка (1.6) [71]

$$W = \frac{d\eta}{dt} = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0) \quad (1.6)$$

где константы $k = 4.2 \cdot 10^7 \exp(-24000/RT) \text{ c}^{-1}$, $\xi_0 = 1.9 \cdot 10^2$.

Выделено три макростадии:

1. дегидратацию мономера (333-358 К) $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (тв.) $\rightarrow [\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ (тв.) + $2\text{H}_2\text{O}$ (ж.) — $19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
2. полимеризацию дегидратированного комплекса (373-413К), сопровождающуюся взаимодействием паров H_2O с анионом NO_3^- и NH_2 -группой АAm-лиганда, в результате получались пары NH_3 и $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} \uparrow$ - $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2)_4] + \text{NH}_3 + \text{HNO}_3 + \leq 83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
3. термоокислительную деструкцию образовавшегося полимера ($> 453 \text{ К}$) за счет взаимодействия с парами HNO_3 и реакционноспособными продуктами ее распада.

Рентгенограмма образовавшегося продукта термоллиза комплекса кобальта при 673 К демонстрирует пики, соответствующие характеристическим линиям β -кобальта с гранцентрированной кубической решеткой. Микроструктура кобальтсодержащего продукта (рисунки 1.31 а, б) состоит из сферических наночастиц со средним размером частиц 5-9 нм, равномерно распределенных в полимерной матрице [71].

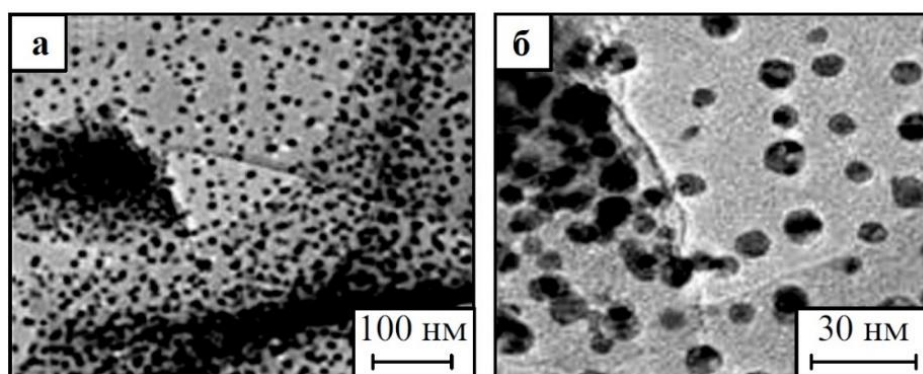


Рисунок 1.31 – ПЭМ-изображения сферических наночастиц кобальта в полимерной матрице, полученные ФП [71]

1.3. Композиты на основе биметаллических наночастиц металлов в углеродной N-допированной матрице

1.3.1. Роль азота в структуре нанокompозитов FeCo

Допирование азотом углеродных наноматериалов (УНМ) приводит к модификации электронной структуры, химическому активированию поверхности и изменению растворимости, а также к улучшению электро- и теплопроводности углеродных нанотрубок [72,73]. Синергизм углеродной структуры и N-допирования позволяют увеличить каталитическую активность [74], активность в отношении биомолекул [75], электропроводимость [76], электрохимическую емкость [77], демпфирующую способность [78].

Известно два подхода к синтезу наноструктур в углеродной матрице, допированной азотом: первый подход – синтез наноструктуры и последующая операция легирования или допирования и второй подход – одновременный синтез наноматериала с образованием углеродной оболочки, допированной атомами азота [79]. Методы (*in situ*) позволяют в одну стадию получать наноструктуры с определенным углеродным матриксом и равномерным распределением азотного допирования в объеме материала, что экономит временные и материальные ресурсы, обеспечивает высокое качество продукта синтеза. К методам *in situ* относится низкотемпературный пиролиз.

В обзоре [79] указывается на немногочисленность и противоречивость данных в настоящее время по влиянию азота на стабилизацию металлических частиц на углеродной поверхности, их электронное состояние и каталитические свойства [80-87]. Предполагается, что проявление каталитической активности УНМ или изменение активности металла при его нанесении на УНМ будет обуславливаться: стабилизацией металлических частиц меньшего размера, получением более узкого распределения частиц по размерам и увеличением энергии связи металла с углеродом в случае нанесенной системы [88-90], ускорением процесса переноса электронов в каталитической системе вследствие

повышенной проводимости N-УНМ [91-94] и образованием новых азотных центров на углеродной поверхности [95].

Введение атомов азота в структуру УНМ изменяет как поверхностные, так и объемные свойства N-УНМ, расширяя тем самым области их применения по сравнению с недопированными аналогами.

Азот в углеродной структуре может занимать 3 основные позиции: графитоподобные, пиридиноподобные и пиррольные (рисунок 1.32). Соответственно, на поверхности N-УНМ азот может также находиться в различных состояниях.

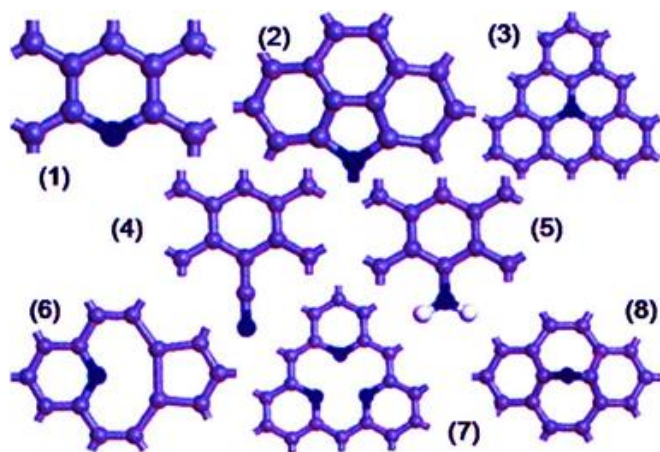


Рисунок 1.32 – Различные состояния азота в углеродной структуре:

(1) пиридиноподобное состояние, (2) пиррольное, (3) графитоподобное, (4) нитрильная группа, (5) аминогруппа, (6) комплекс-углеродная вакансия, (7) комплекс – углеродная вакансия, (8) мостиковый азот [96]

Теоретические расчеты, проведенные в работах [97, 98], показали, что введение атомов азота в УНМ приводит к формированию зарядов на атомах вследствие различной электроотрицательности атомов азота (3.04) и углерода (2.55) (рисунок 1.33). В недопированных УНМ из-за присутствия на поверхности атомов водорода только концевые углеродные атомы приобретают отрицательный заряд (-0,17). В N-УНМ атомы азота в графитоподобной позиции имеют отрицательный заряд ($\sim -0,3$), который компенсируется тремя соседними углеродными атомами с положительным зарядом. Таким образом, в объеме и на поверхности N-УНМ на атомах формируются отрицательные и положительные заряды. Наличие на поверхности полярных центров изменяет ее смачиваемость и в результате N-УНМ в отличие от УНМ проявляют гидрофильные свойства:

например адсорбция воды на микропористом углероде составляет 1,1-1,2 г H₂O/г С, а на азот-содержащем микропористом углероде (6 вес.%) и достигает 1,6 г H₂O/г С [99]. В работе [100] была найдена корреляция между концентрацией азота в графитоподобном состоянии и количеством адсорбированной воды на азот-содержащих углеродных аэрогелях и было предположено, что именно графитоподобные атомы азота способствуют протеканию капиллярной конденсации воды в мезопорах .

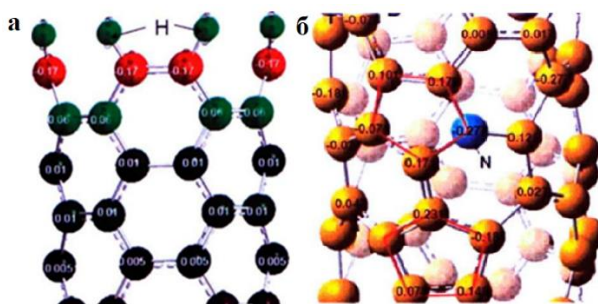


Рисунок 1.33 – Распределение зарядов в многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ) (а) и N-МУНТ (б) [100]

В свою очередь, было установлено, что пиридиноподобный азот в кислых растворах взаимодействует с протоном, вызывая появление отрицательного заряда на соседних углеродных атомах [101]. Встраивание азота в пиридиноподобную позицию сопровождается также проявлением основных свойств N-УНМ. Так, в работах [101-102] было показано, что водная суспензия N-МУНТ имеет pH=8-9, при этом была установлена корреляция между основностью и количеством азота в пиридиноподобном состоянии [103, 104]. Основность N-УНМ определяет активность этих материалов в кислотно-основном катализе, например, в реакции Кневенагеля [103, 104] или в реакции селективного восстановления оксидов азота аммиаком [105]. Присутствие на поверхности наноструктур азота в пиридиноподобном состоянии открывает интересные возможности для создания новых бифункциональных материалов с различными типами поверхностных активных центров.

Известно, что электрофизические свойства УНМ могут варьироваться от металлических до полупроводниковых в зависимости от структурных параметров [105]. Проблема влияния азота на проводимость N-УНМ является достаточно сложной. Согласно квантово-химическим расчетам, при встраивании азота в графитоподобную позицию формируется новое донорное состояние вблизи уровня Ферми и допированный материал должен демонстрировать улучшенную проводимость. Однако в случае пиридиноподобного азота, находящегося рядом с углеродной вакансией, может формироваться дополнительное акцепторное состояние благодаря отсутствию вакансии у орбитали [106]. Было предположено, что наличие пиридиноподобного азота может определять также появление эффекта «дипольного рассеяния» и проводимость p -типа [106]. Атомы азота в пиридиноподобном состоянии с неподеленной электронной парой служат центрами дипольного рассеяния, а также уменьшают размеры упорядоченных областей в углеродной структуре вследствие формирования дефектов и ухудшают тем самым проводимость допированного азотом углеродного материала. Увеличение проводимости N-УНМ по сравнению с УНМ описывалось в работах [107, 108]. С использованием графиков Мотта-Шоттке был определен «тип проводимости N-МУНТ и сделан вывод об определяющей роли графитоподобного азота в увеличении проводимости [38, 109, 110]. Улучшение электрофизических характеристик наблюдалось также и в случае композитных материалов: сопротивление МУНТ уменьшалось с 0.5 до 0.42 Ом при нанесении дополнительно на поверхность трубок слоя N-УНМ с содержанием азота 8.6% [110, 111]. Отмечается, что при сравнении величины проводимости различных допированных азотом структур следует, учитывать не только электронную структуру материала, но и его дефектность, морфологию, а также способ измерения проводимости.

Каталитическая активность материала, допированного азотом, на этапе его синтеза позволяет получать высокие каталитические характеристики конечного продукта, в том числе в отношении биомолекул. Отмечается [79], что

многократное улучшение каталитических свойств связано с пространственным допированием структуры активными центрами азота путем индуцирования множественных дефектов в материале, что повышает реакционную способность последнего. В случае углеродного матрикса, допированного азотом, установлено, что азот снижает плотность заряда соседних атомов углерода из-за различия в электроотрицательности углерода и азота. В результате примеси азота вызывают делокализацию зарядов, которая не только поляризует углерод до положительного заряда, что способствует адсорбции молекулы O_2 , но также способствует реакции восстановления кислорода (ORR), изменяя режим хемосорбции O_2 с концевой адсорбции (по модели Полинга) к боковой адсорбции (модель Йегера) [111, 112]. Селективное легирование графитом-N и пиридиновым-N может легко контролироваться термической обработкой благодаря их высокой термостойкости и различным состояниям связи C-N, которые влияют на различные характеристики ORR, такие как избирательный путь электронов ($4e^-$ или $2e^-$), ток плотности и начальный потенциал [112]. Используя эту концепцию, производительность может быть улучшена путем настройки в сторону доминирующей пиридиновой-N-связи или путем регулирования соотношения пиридин-N / пирролин-N селективного пути $2e^-$, например, в промышленном синтезе H_2O_2 [112]. По сравнению с углеродом, не содержащим металлов, легированные азотом катализаторы на основе переходных металлов, таких как Fe, Ni и Co, увеличивают каталитическую активность ORR [111, 112]. Многие исследования показали, что металлическая легирующая добавка (особенно Fe, Co) с углеродной матрицей допированной азотом, таким как пиридин-N- или металл-N-фрагментами (FeN_2 , FeN_4 , CoN_4 , CoN_2), значительно усиливает активность ORR [111, 112].

1.3.2. Примеры нанокompозитов на основе FeCo с N-допированной углеродной структурой

На сегодняшний день существует широкий спектр методов синтеза N-углеродных наноматериалов, позволяющих получать их с различным содержанием азота. Физические методы относятся к высокоэнергетическим процессам, поскольку лазерное излучение или электродуговой разряд создают особую реакционную зону с заряженными частицами или высокой температурой. Однако, неравновесные условия протекания этих процессов приводят к формированию температурной и химической неоднородности в реакционной зоне и, соответственно, синтезированные N-УНМ различаются структурой и содержанием азота. Кроме того, при использовании твердофазного и сольвотермального методов синтеза процессы протекают при высоких давлениях с низким выходом продукта [79]. При использовании постобработки углеродного материала для получения N-УНМ являются высокая вероятность неоднородного замещения атомов углерода в структуре с образованием островков, обогащенных азотом, преимущественное модифицирование внешней поверхности УНМ, а также загрязнение поверхности нитрильными или аминными группами в случае использования аммиака и других реагентов [79].

Метод низкотемпературного термолиза является оптимальным с точки зрения минимизации затрат, времени синтеза и возможности контролировать процесс с целью варьирования конечными свойствами материала. Авторами Shang и др. [110] проведенным низкотемпературным (600 °C) пиролиза прекурсора аналога берлинской лазури (РВА) ($\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) с последующей обработкой HNO_3 получен активный и стабильный бифункциональный кислородный катализатор CoFe@NC-NCNT-N [110]. В приготовленном композитном катализаторе CoFe@NC-NCNT-N частицы наносплава CoFe инкапсулированы в матрицу NC/NCNT (рисунок 1.34). Образец композита CoFe@NC-NCNT-N показывает высокую электрокаталитическую активность как в щелочных, так и в кислых электролитах. Для щелочной среды, доказано, что

CoFe@NC-NCNT-H достаточно напряжения ~ 380 мВ для достижения плотности тока $10,0$ мА/см², что сравнимо с коммерческой системой RuO₂ [110].

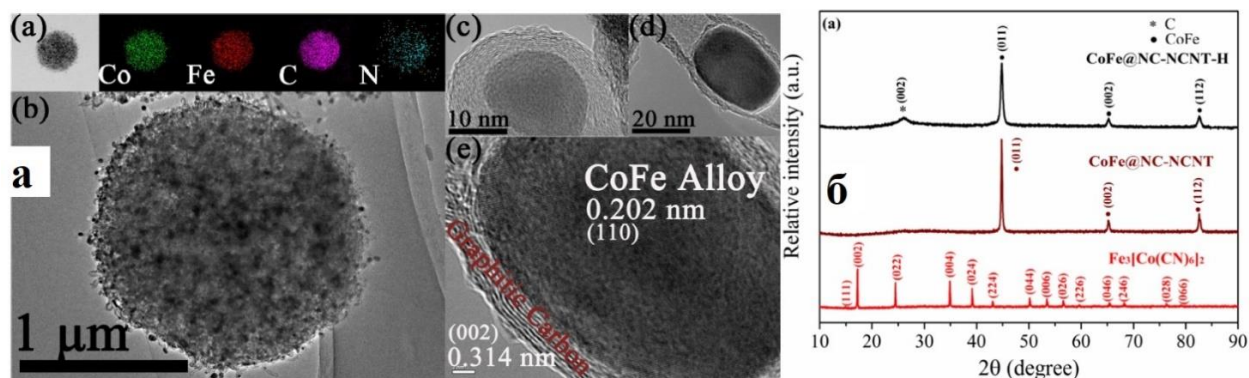


Рисунок 1.34 – Данные ПЭМ (а) и РФА (б) для CoFe@NC-NCNT-H [110]

Авторы установили, что низкотемпературный пиролиз при (600 °С) и обработка HNO₃ позволяют получить гибридный мезопористый материал с высоким уровнем содержания азота ($\sim 10\%$) и относительно высокой удельной поверхностью ($\sim 210,5$ м²/г), способной обеспечить активные каналы переноса зарядов. С целью получения нанокompозитов FeCo@C типа «ядро-оболочка», авторы работы Wang F. и др. [113] применяли метод низкотемпературного пиролиза берлинской синей лазури (FeCo-PBA) с покрытием из полидофамина, (рисунок 1.35).

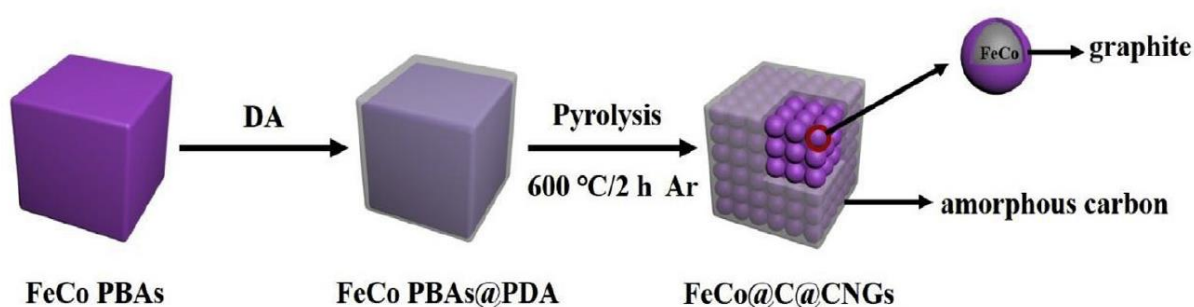


Рисунок 1.35 – Схема получения нанокompозита FeCo@C@CNGs [113,114]

Установлено, что углеродная структура образованной матрицы имеет меньшую кристалличность, чем внутренний углерод оболочки, что важно для формирования уникальной иерархической конфигурации (структурной геометрии) материала. Дозировка мономера дофамина (DA) влияет на

относительное содержание углерода в этих композитах, что вызывает значительное изменение их электромагнитных свойств [113, 114]. Показано, что, с одной стороны, высокое содержание углерода способствует увеличению относительной комплексной диэлектрической проницаемости и диэлектрические потери из-за потери на проводимость и ориентационную поляризацию диполя; с другой стороны, высокая концентрация углерода вызывает умеренное снижение относительной комплексной проницаемости и магнитные потери [113].

Показано, что оптимальная дозировка мономера дофамина, хорошая аттенуаторная способность и согласование импеданса делает композит перспективным кандидатом для создания углеродных материалов, поглощающих микроволновое излучение. Отмечается, что геометрическая кубическая конфигурация материала с равномерным распределением способствует поглощению микроволн (рисунки 1.36, таблица 1.1) [113].

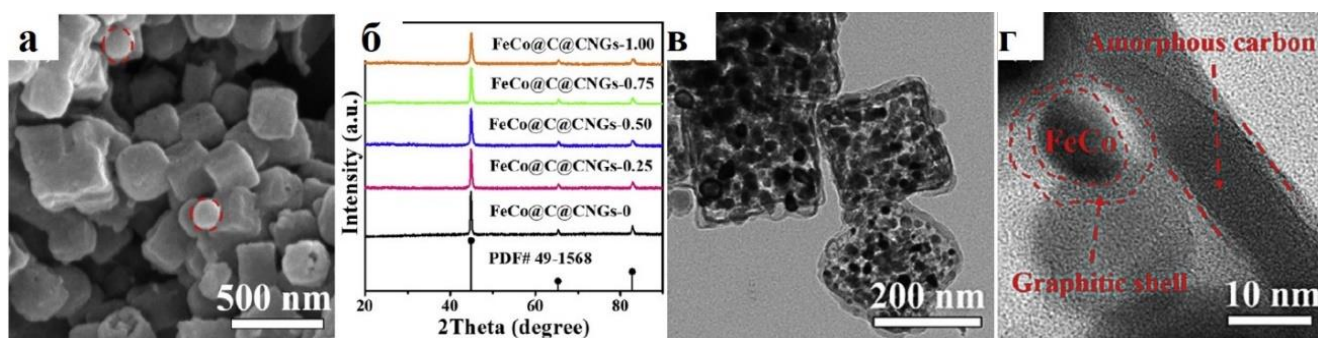


Рисунок 1.36 – Данные ПЭМ (а, в, г) и данные РФА (б) для нанокompозита FeCo@C@CNG_s [113]

Таблица 1.1 – Эффективная полоса пропускания нанокompозитов и FeCo@C@CNG_s при толщине пленки 2 мм [113]

Материал	Эффективная пропускная способность при 2 мм (диапазон/ГГц)
Пористый Co/C	3.1 ГГц (12.7 – 15.8)
Пористый NiFe@C	4.6 ГГц (9.8 – 14.4)
Двойной слой Fe/C	1.3 ГГц (4.8 – 6.1)
FeNi@C	0.6 ГГц (8.9 – 9.5)

Материал	Эффективная пропускная способность при 2 мм (диапазон/ГГц)
Пористый CNTs/Co	2.9 ГГц (9.0 – 11.9)
FeCo/C	0 ГГц
Волокна FeCo/C	1.8 ГГц (7.2 – 9.0)
Нанопластины FeCo/C	2.4 ГГц (7.4 – 9.8)
FeCo/Графен	4.1 ГГц (10.1 – 14.2)
Частицы «ядро-оболочка» FeCo/C	4.3 ГГц (10.9 – 15.2)
FeCo@C@CNGs-0.75	5.3 ГГц (11.0 – 16.3)

На рисунке 1.37 показаны данные анализа полученных в работе [115] наночастиц FeCo@N–C. Материалы получены по многостадийной методике с последующим отжигом прекурсоров на основе солей металлов, глюкозы и аммонийной соли серной кислоты в кварцевой трубке при 1000 °С в течение 1 ч в атмосфере Ar.

Авторами работы [115] доказана эффективность применения углеродных наноструктур FeCo, допированных азотом, в качестве высокоактивных катализаторов для устройств построенных на электрохимических эффектах ORR и HER. Приведенные теоретические расчеты (уровень легирования азотом, толщина углеродного монослоя, эффективность легирования и др.) позволили доказать, что Fe@N–C при D_N (уровень допирования азотом) = 5 ат.% адсорбирует O₂ примерно с такой же энергией (4,45 эВ), как и объемная поверхность известного Pt (111), не стабильного в кислых растворах, а энергию связи кислорода на Fe–M@N–C можно успешно контролировать с помощью N-легирования при замещении им атомов углерода в пятиугольных симметричных узлах структуры. FeCo@N–C в структуре графита марки Ketjen black демонстрирует - $E_{onset}=0,92$ и $E_{1/2}=0,74$ В, что делает материал отличным бифункциональным катализатором для HER, а также ORR, с высокой стойкостью в кислых растворах [115].

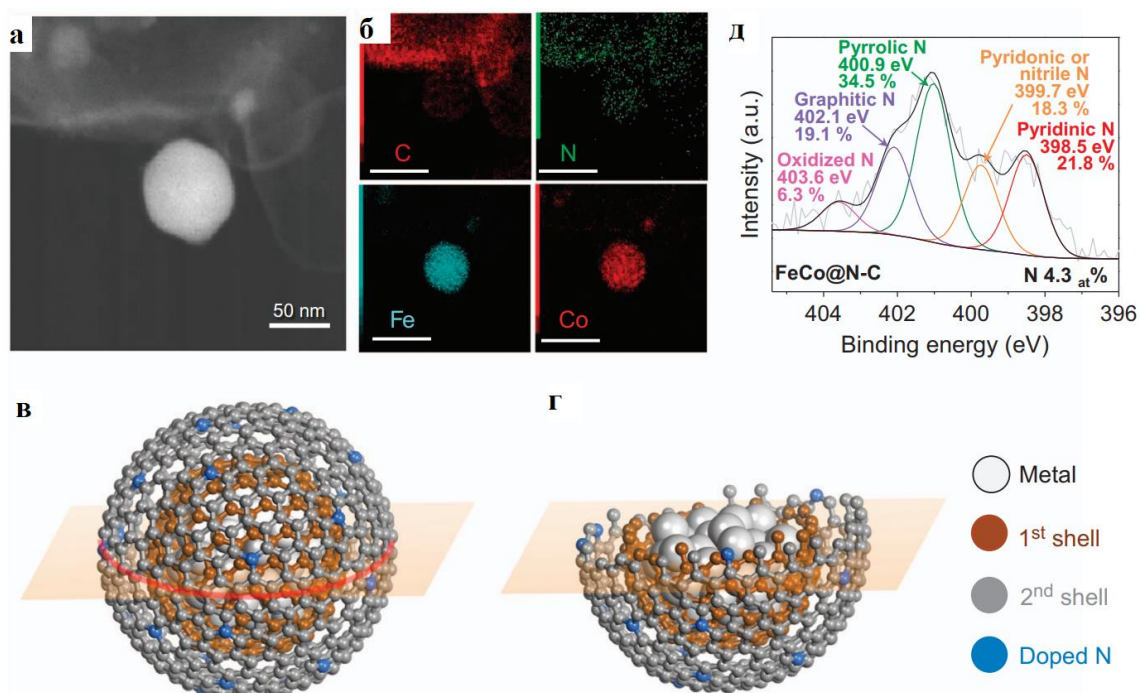


Рисунок 1.37 – Данные ПЭМ FeCo@N-C (а), элементное картирование полученных наночастиц FeCo@N-C (б), иллюстрация наночастиц-катализаторов Me@N-C (в) и поперечное сечение Me@N-C (г), N1s спектры полученные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией катализатора FeCo@N-C (д) [115].

Авторы отмечают, что успешно изготовлен сплав-композит FeCo в углеродном матриксе, допированном азотом, с помощью простой одностадийной карбонизации – пиролиза при 600 °C аналога железной лазури Fe(III)Co(II) (рисунок 1.38) [116]. Полученный материал FeCo@NC-600 проявляет высокую пероксидазоподобную активность и катализирует окисление H₂O₂ с образованием цветных, ярковыраженных продуктов, а окисление люминола H₂O₂ приводило к образованию интенсивного излучения от катодолюминесцентного эффекта усиленного более чем в 85 раз [116].

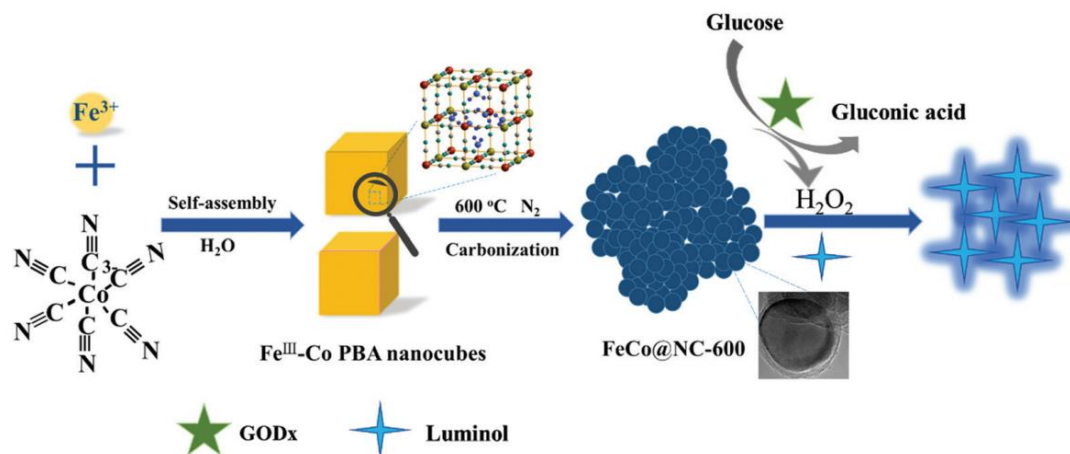


Рисунок 1.38 – Схема процесса приготовления FeCo@NC-600 и его использования в качестве миметика пероксидазы для определения молекулы глюкозы [116]

ПЭМ-изображение (рисунок 1.39 а) показывает, что оболочка композита состоит из графитовых углеродных слоев, инкапсулирующих мелкие частицы сплава. Между тем, полосы решетки хорошо видны на изображении ПЭМ (рисунок 1.39, а, б), на котором 2,06 Å полосу решетки можно отнести к плоскости (110) наносплава CoFe и 3,43 Å - к плоскости (002) графитизированной оболочки (рисунок 1.39 б) [116]. На основе гибрида FeCo@NC авторами разработан биосенсор для детектирования глюкозы, который показал широкий линейный диапазон 10 нМ – 10 мМ, нижний предел обнаружения 8,5 нМ, быстрый отклик и стабильность при длительном хранении [116].

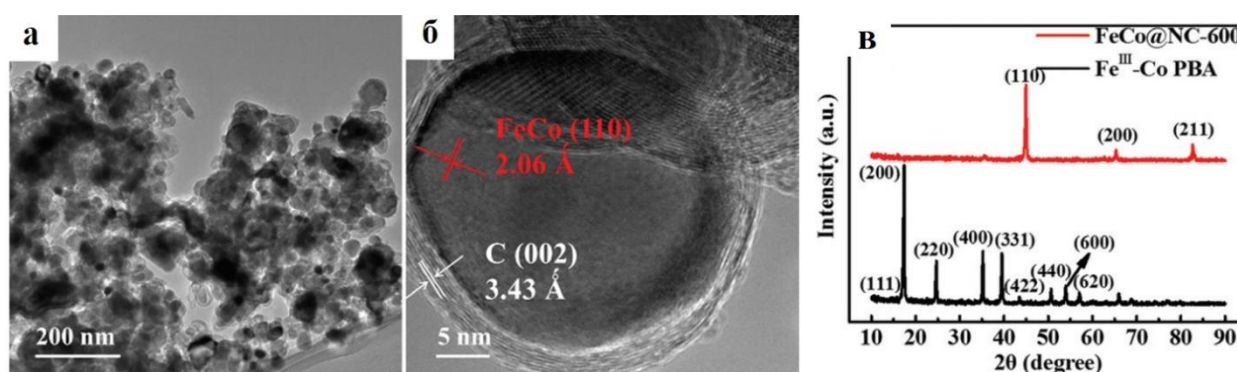


Рисунок 1.39 – ПЭМ-изображение FeCo@NC-600 [116]

Потенциал применения предложенного метода был успешно продемонстрирован для определения уровня глюкозы в сыворотке крови человека (рисунок 1.40), образцы показали высокую точность и хорошую воспроизводимость [116].

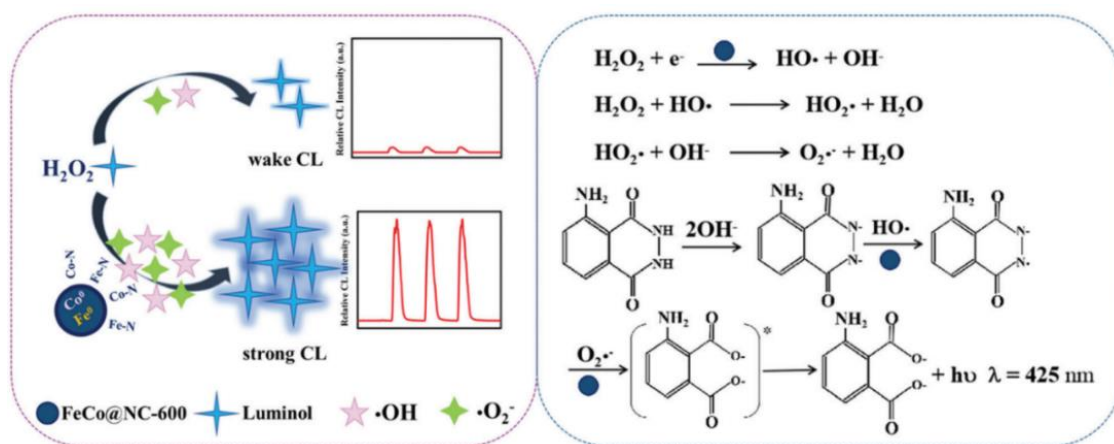


Рисунок 1.40 – Возможный механизм для системы люминол – H₂O₂, катализируемой FeCo@NC [116]

В работе [117] получен каталитически активный наносплав FeCo@NC (рисунки 1.41, а, б). Материал изготовлен автолегированием (допированием) биоуглеродом в процессе пиролиза (при температуре 700-900 °С в течении 2 часов в атмосфере азота) предшественника мембраны яичной скорлупы, смешанного с солями металлов (наногидрат нитрата Fe и гексагидрат нитрата Co).

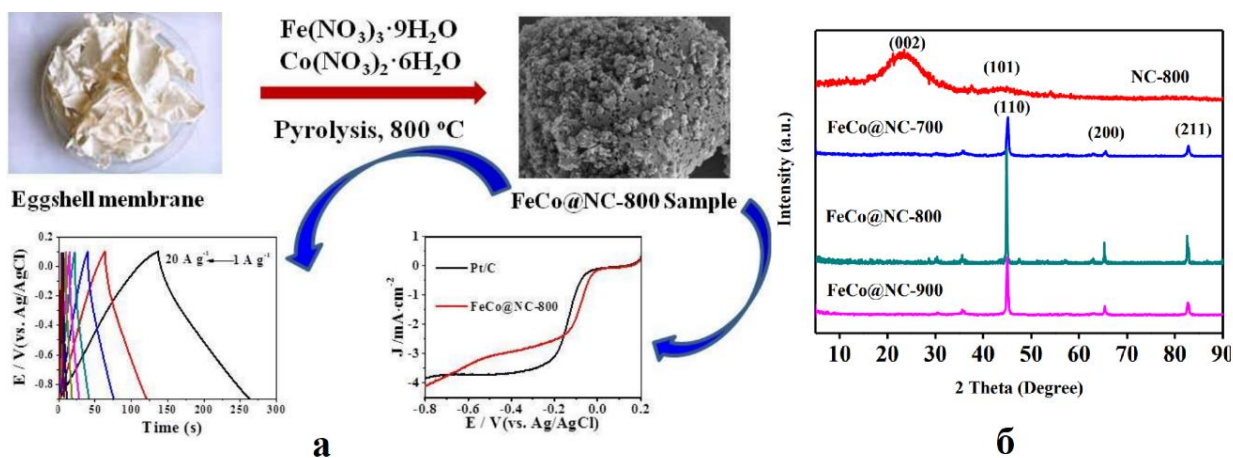


Рисунок 1.41 – Схема синтеза материала и данные каталитической активности – а, РФА для наносплава FeCo@NC – б [117]

Образцы показали высокие каталитические свойства в щелочных условиях и более положительный начальный и полуволновой потенциал относительно коммерческого материала Pt/C (20%) [117]. Согласно ПЭМ биоуглеродный матрикс равномерно распределен в образце с другими элементами N, Fe, Co, O (рисунок 1.42).

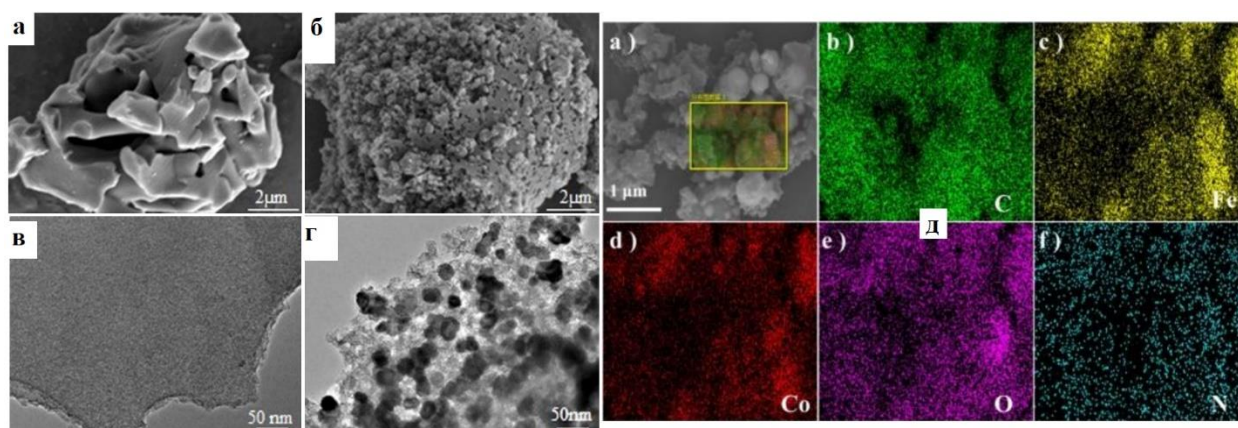


Рисунок 1.42 – Данные ПЭМ, биоуглеродный матрикс допированный азотом 800 – а, в, FeCo@NC 800 – б, г, элементный анализ на базе ПЭМ – д [117]

Образцы также показали более высокую устойчивость к метанолу и долговременную стабильность по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C (20%). Кроме того, полученный катализатор имеет высокую удельную емкость, поэтому его можно использовать в качестве активного электрода для применения в суперконденсаторах. Авторами сделаны выводы, что образцы представляют собой перспективные и многофункциональные материалы, применимые в топливных элементах и суперконденсаторах [117].

1.4. Реология магнито реологических систем

1.4.1. Кинематическая модель реологического поведения магнито реологических жидкостей

Математическое моделирование реологического поведения в условиях нестационарного циклического нагружения вязких сред, в том числе, суспензий с нано- и микроразмерной дисперсной фазой, представляет фундаментальный

научный интерес [118]. Прежде всего, это связано с перспективами их применения в различных технических устройствах, какими являются демпферы, амортизаторы, механизмы стабилизации и управления движением подвижных аппаратов и т.п. Исследование реологических свойств вязких сред предполагают установление зависимостей напряжений сдвига (τ), вязкости (η) и иных параметров от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) или времени. Для этого, в экспериментах используют различные методы и устройства вискозиметрии, ограничиваясь лишь измерениями параметров в предписанном диапазоне изменения $\dot{\gamma}$. Как правило, этот диапазон соответствует максимально возможным значениям степеней свободы устройства, где предполагается использовать вязкие среды. В реальных устройствах, где используются вязкие жидкости в качестве рабочего тела, условия эксплуатации являются циклическими и нестационарными [117]. В этом случае в экспериментах необходимо получить серию функциональных зависимостей (например, кривых течения $\tau(\dot{\gamma})$) в результате циклического изменения $\dot{\gamma}$. Каждому циклу соответствует пара кривых, одна из которых описывает процесс «нагрузки» при возрастании $\dot{\gamma}$, другая – процесс «разгрузки» при уменьшении $\dot{\gamma}$. Для жидкостей со свойствами тиксотропии первая кривая, расположена над второй, и они формируют петлю гистерезиса по часовой стрелке, площадь которой пропорциональна энергии разрушения структуры вязкой среды, также возможны варианты тиксотропных систем, когда обе кривые находятся в суперпозиции (тиксотропная структура уже разрушена, но еще не успела восстановиться). Однако для жидких сред, физические или химические свойства которых меняются под воздействие внешних условий, первая кривая «нагрузки» может располагаться под второй кривой «разгрузки», т.е. петля гистерезиса формируется против часовой стрелки. Такой характер течения является результатом аккумуляции теплоты, выделяющейся при сдвиге [118] таким жидкостям относятся электрореологические (ЭРЖ) и магнитореологические жидкости (МРЖ).

1.4.2. Феноменологические модели гистерезиса

Гистерезисные петли соседних циклов различаются из-за необратимости процессов, сопровождающихся рассеянием энергии. Аналитическое согласование гистерезисных кривых соседних циклов представляет собой непростую задачу. Такие математические модели часто оказываются не только сложными, но и весьма ограниченными для описания реальных процессов.

Особенности гистерезиса (форма петлеобразных траекторий, асимптотическое подобие или симметрия прямого и обратного процессов, и др.) определяются природой процесса [119-128]. Поэтому для математического описания гистерезиса авторы, как правило, предлагают модели, опираясь на конкретные представления о физическом явлении. Однако, несмотря на специфику моделей, ряд из них может претендовать на определённую общность, выходящую за область специализированного исследования.

Феноменологический подход является весьма эффективным инструментом к созданию обобщенных математических моделей сложных процессов. В современной литературе имеется достаточно большое число примеров, демонстрирующих «миграцию» идеи метода из одной области исследования в другую. Это свидетельствует не только о «глубине» математических моделей, но и, в большей степени, об общих чертах различных по природе гистерезисных процессов. Поэтому представляется целесообразным кратко остановиться на нескольких известных феноменологических моделях, которые успешно применяются для описания гистерезиса в различных областях науки и техники.

В динамике сложных систем, составные элементы которых взаимодействуют друг с другом силами различной природы, построение теоретических моделей с идентификацией их параметров представляет собой непростую задачу. В таких случаях механическую систему можно рассматривать как «черный ящик» с известными из эксперимента значениями входных и выходных параметров. Взаимосвязи между этими параметрами устанавливаются на основе

феноменологических моделей, параметры которых идентифицируются с использованием экспериментальных данных [127-129].

В этом направлении особое место занимают модели, которые строятся с использованием спектральных разложений по релейным нелинейностям. Такой подход был предложен в 1935 г. немецким физиком Ф. Прейзахом (Ferenc Preisach) в работах по магнетизму [130-132], в которых процесс намагничивания рассматривается как статистический результат перемагничивания отдельных элементарных областей (доменов). Считается, что каждая такая область может находиться только в состоянии насыщения с направлением намагниченности вдоль или против действия внешнего поля. Соответственно этому намагниченность каждой области описывается с помощью функций-переключателей, определяющих петлю гистерезиса в виде прямоугольника. Важной составляющей модели Ф. Прейзаха является функция распределения ориентаций доменов, с помощью которой определяются значения намагниченности в произвольном поле.

В настоящее время идеи Ф. Прейзаха превращены в строгий математический аппарат и существенно развиты в работах М.А. Красносельского, А.В. Покровского и их последователей [133]. Схожие феноменологические представления предложены и развиваются в различных областях механики и физики [134-137]. Однако для идентификации параметров таких моделей часто требуются сложные экспериментальные исследования и интерпретации полученных данных.

В 1967 г. Бук (R. Вouc) предложил способ решения задачи о вынужденных колебаниях механической системы с гистерезисом зависимости восстанавливающей силы от перемещения [138]. Траектория гистерезиса описывалась с помощью нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка, для которого идентификация коэффициентов осуществлялась с использованием опорных экспериментальных данных. В 1971 г. Бук представил модель гистерезиса уже для абстрактной физической системы,

рассматривая её как «чёрный ящик» с известными данными на её входе и выходе [139]. В 1976 г. и далее модель была обобщена в работах Вена (Y.-K. Wen) [140, 141], и с тех пор она известна как модель Бук-Вена [127].

В настоящее время дифференциальная модель Бук-Вена привлекает повышенный интерес благодаря возможности аналитического описания разнообразных по форме гистерезисных петель, возникающих в различных системах с демпфированием [142]. В частности, модель успешно была использована для моделирования гистерезиса пьезоэлектрических элементов [143], магнитореологических амортизаторов [144], деревянных соединений [145], изоляции фундаментов зданий и сооружений [146] и пр. В современной литературе, модель Бук-Вэна используется, как правило, в рамках подхода «черного ящика» [127].

Рассмотрим систему с гистерезисом, преобразующую входной сигнал q , зависящий от времени t , в сигнал f на выходе. В соответствии с моделью Бук-Вена отображение $q(t) \rightarrow f(q(t))$ устанавливается с использованием нелинейного обыкновенного дифференциального уравнения, в состав которого входят функции-переключатели направления процесса. Общей формой записи модели Бук-Вена является дифференциальная связь между входным и выходным сигналами в вид [147]

$$\frac{df}{dt} = g\left(q, f, \operatorname{sgn}\left(\frac{dq}{dt}\right)\right) \cdot \frac{dq}{dt}, \quad (1.7)$$

где g – выбранная кусочно-гладкая функция, идентификация которой осуществляется по экспериментальным данным опорного сигнала.

Уравнение (1.7) включается в общую систему уравнений динамики системы, содержащие $q(t)$ и $f(q(t))$ в качестве неизвестных функций. Классическим примером использования (1) является уравнение Бук-Вена [140, 141], описывающие динамику механической системы с гистерезисом диссипации энергии. Для одномерного осциллятора эти уравнения имеют вид [148, 149]

$$\begin{aligned}\ddot{x}(t) + c\dot{x} + kx + \alpha z - f_0 &= p(t), \\ \dot{z} &= \delta\dot{x} - \beta\dot{x}|z|^n - \gamma z|\dot{x}|z|^{n-1}.\end{aligned}\tag{1.8}$$

Здесь сумма $c\dot{x} + kx + \alpha z - f_0$ – представляет собой силу демпфирования $f(x(t))$, где c – коэффициент вязкого демпфирования, k – коэффициент жесткости, z – переменная, описывающая гистерезисную траекторию, f_0 – постоянная составляющая f . Значения c , k , α , f_0 , β , γ , δ и n идентифицируются по экспериментальным данным. В литературе описаны различные модификации и усложнения (1.8), позволяющие описывать с определённой точностью гистерезис разнообразных по природе физических процессов [127, 138, 150, 151].

В результате интегрирования уравнений динамики и (1.7) строится зависимость $f(q(t))$, определяющая кусочно-гладкую непрерывную траекторию гистерезиса. Значения q , когда $dq/dt = 0$, формируют последовательность точек q_k , где k – порядковый номер при возрастании t от начала развития процесса. При переходе через эти точки производная dq/dt последовательно меняет знак и происходит смена ветви гистерезисного процесса, как это показано на рисунке 1.43. Жирные стрелки во 2-ом и 4-ом квадрантах показывают соответственно прямое и обратное направления гистерезисного процесса, соответствующие росту или убыванию $q(t)$, когда $dq/dt > 0$ или $dq/dt < 0$.

Применение методов идентификации позволяет определить параметры модели так, чтобы ошибка (расхождение) между выходными данными, полученными из эксперимента и вычислениями по алгоритмам модели, было достаточно мала. Расчёты осуществляют для заданного (опорного) входного сигнала. После этого модель используется для моделирования гистерезиса при других входных сигналах. Однако известны примеры, когда найденные параметры модели Бук-Вена не обеспечивают соответствие результатов вычислений данным, полученных из экспериментов для иных входных сигналов.

Такие примеры говорят о неоднозначности идентификации, которая может приводить к неустойчивости модели относительно входного сигнала.

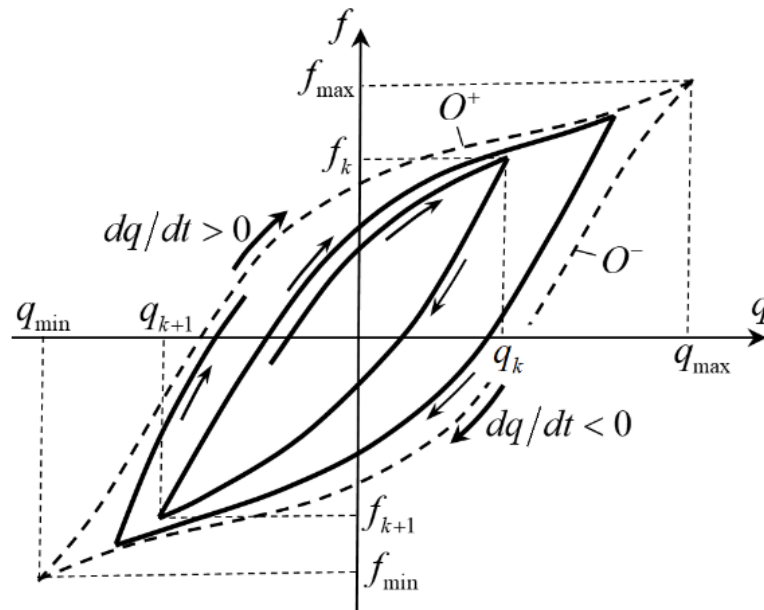


Рисунок 1.43 – Гистерезисная траектория внутри объемлющего цикла

В литературе сформулированы условия, которым должна удовлетворять модель Бук-Вена [127]. Основными являются адекватность математической модели физическому процессу и её устойчивость. Модель считается устойчивой по входу, если из ограниченности сигнала на входе системы следует ограниченность сигнала на её выходе при любых начальных условиях (ВВО). Условия устойчивости накладывают ограничения на диапазоны изменения параметров модели. Однако выбор параметров из области устойчивости не всегда обеспечивает адекватность модели Бук-Вена реальному физическому процессу. Математические конструкции модели, подобные (1.8), также не всегда гарантирует такую адекватность.

Ниже описывается математическая модель [150, 151], названная кинематической, которая позволяет строить (моделировать) непрерывную гистерезисную траекторию, составленную из кривых течения «нагрузки-разгрузки» в условиях нестационарного циклического нагружения.

Эксперименты показывают, что в результате совершения определенного числа циклов траектория гистерезисных кривых может приближаться к некоторой гипотетической петле, характеризующей установление (стабилизацию) процесса.

Начальная точка (точка «старта») каждого локального цикла определяется предысторией нестационарного процесса. Она может находиться в любой точке пространства изменений исследуемых параметров. Однако опыты показывают, что кривые течения подобны друг другу в асимптотическом смысле, т.е. асимптотически приближаются с изменением $\dot{\gamma}$ к кривым некоторого опорного цикла, которые строятся, например, по экспериментальным данным для максимально возможных или допустимых интервалов изменения параметров процесса. Скорость асимптотического сближения зависит от природы реологической среды или устройства, где происходит процесс или производится измерения.

Предлагаемая модель заключается в использовании обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка в виде (1.8), устанавливающего зависимость $\tau(\dot{\gamma}(t))$ для каждой ветви гистерезисной траектории. Правая часть уравнения $g(\dot{\gamma}, \tau)$ подбирается из класса функций, обеспечивающих асимптотическое приближение решения к кривым опорного цикла. Ниже в качестве $g(\dot{\gamma}, \tau)$ предлагается использовать полином от двух переменных $\dot{\gamma}$ и τ , коэффициенты которого определяются по экспериментальным данным для кривых опорного цикла. В этом случае удаётся описать бесконечное множество ветвей прямого и обратного процессов, имеющих разные точки «старта», но приближающиеся к соответствующим опорным кривым течения в зависимости от направления процесса.

Для многих задач механики и физики область опорного цикла содержит любую возможную траекторию гистерезиса, как показано на рисунке 1.45. В этом случае этот цикл называется «объемлющим». На рисунке 1.45 объемлющий цикл показан двумя пунктирными кривыми O^- и O^+ , соответствующими прямому и

обратному процессам. Однако следует отметить, что при нестационарном нагружении сложных реологических сред локальные кривые течения могут пересекать кривые опорного цикла, т.е. выходить за границы его внутренней области. Тем не менее, вычислительные эксперименты показали, что предложенная модель обладает асимптотической устойчивостью и позволяет описывать сложные гистерезисные траектории адекватно реальному процессу: с изменением параметра нагружения $\dot{\gamma}$ локальные кривые стремятся к соответствующим кривым опорного цикла.

1.4.3. Кинематическая модель для описания реологии МРЖ

Для описания кривой течения при нестационарном и циклическом воздействии на среду предлагается обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка вида

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{ij} \dot{\gamma}^{i-1} \tau^{j-1}, \quad (1.9)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, τ – напряжение сдвига; коэффициенты C_{ij} определяются методами приближения, минимизируя невязку аналитического представления $d\tau/d\dot{\gamma}$ в виде правой части (1.9) к множеству значений $d\tau/d\dot{\gamma}$, полученных из экспериментов для предельного цикла. Числа k и m подбираются в результате простых численных экспериментов. Значения этих параметров определяют характер (скорость) асимптотического приближения решения с начальной точкой $(\dot{\gamma}_0, \tau_0)$ во внутренней или внешней окрестностях гистерезиса к кривой предельного цикла.

Будем считать, что в результате экспериментальных измерений получена последовательность m точек $(\dot{\gamma}_i, \tau_i)$, где i – текущий номер точки. Для построения последовательности точек $(\dot{\gamma}_i, (d\tau/d\dot{\gamma})_i)$, по которой будет строиться аналитическое представление в форме правой части (1.9), можно воспользоваться конечно-разностным выражением $(\tau_i - \tau_{i-1})/(\dot{\gamma}_i - \dot{\gamma}_{i-1})$. Однако таким способом

пользоваться нельзя, если экспериментальных точек мало, или если измеряемые величины имеют сильный разброс своих значений. Эту трудность можно преодолеть, если предварительно получить аналитическую аппроксимацию $\tau(\dot{\gamma})$ по измеренным значениям, например, методом наименьших квадратов.

Действительно, построим функцию невязки

$$F = \sum_{i=1}^m (y_i - \tau_i)^2 = \sum_{i=1}^m \left(\sum_{j=1}^n C_j \dot{\gamma}_i^{j-1} - \tau_i \right)^2, \quad (1.10)$$

где $y_i = y(\dot{\gamma}_i)$ – значения полиномиальной аппроксимации зависимости $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ в виде

$$y = \sum_{j=1}^n C_j \dot{\gamma}^{j-1} \quad (1.11)$$

Здесь: индекс i – номер экспериментальной точки со значениями $(\dot{\gamma}_i, \tau_i)$; m – число экспериментальных точек; n – число членов полиномиального ряда.

Минимизация функции (1.10) приводит к системе n уравнений для определения C_j

$$\sum_{j=1}^n C_j a_{jp} = b_p, \quad p=1, \dots, n, \quad (1.12)$$

где

$$a_{jp} = \sum_{i=1}^m \dot{\gamma}_i^{j+p-2}, \quad b_p = \sum_{i=1}^m \tau_i \dot{\gamma}_i^{p-1},$$

причём если $j > p$, то $a_{j,p} = a_{j-1,p+1} = \dots = a_{p+1,j-1} = a_{p,j}$.

Из (1.11) следует

$$d\tau/d\dot{\gamma} = \sum_{j=2}^n (j-1)C_j \dot{\gamma}^{j-2}, \quad (1.13)$$

где C_j определяются из решения системы (1.12). Отсюда, полагая $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_i$, где $i=1, \dots, m$, приходим к искомому множеству точек $(\dot{\gamma}_i, (d\tau/d\dot{\gamma})_i)$.

Далее символом τ'_i будем обозначать величину $(d\tau/d\dot{\gamma})_i$.

В соответствии с методом наименьших квадратов построим функцию невязки в виде

$$F = \sum_{l=1}^n (y_l - \tau'_l)^2, \quad (1.14)$$

где

$$y_l = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{ij} \dot{\gamma}_l^{i-1} \tau_l^{j-1};$$

n – число экспериментальных точек.

Минимизация (1.14) приводит к системе алгебраических уравнений относительно величин C_{ij}

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{ij} a_{ijpq} = b_{pq}, \quad (1.15)$$

где

$$a_{ijpq} = \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^{i+p-2} \tau_l^{j+q-2}, \quad b_{pq} = \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^{p-1} \tau_l^{q-1} \tau'_l; \quad p=1, \dots, k; \quad q=1, \dots, m.$$

Для выяснения структуры системы (1.14) рассмотрим частный случай, когда $k = m = 3$. Тогда (1.15) можно записать в развёрнутом матричном виде

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{13} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{pmatrix} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad (1.16)$$

где $\mathbf{C} = (C_{11} \ C_{21} \ C_{31} \ C_{12} \ C_{22} \ C_{32} \ C_{13} \ C_{23} \ C_{33})^T$ – вектор-столбец искомых констант, а матричные блоки:

$$\begin{aligned}
B_{11} &= \begin{pmatrix} S_{00} & S_{01} & S_{02} \\ S_{01} & S_{02} & S_{03} \\ S_{02} & S_{03} & S_{04} \end{pmatrix}, \quad B_{12} = \begin{pmatrix} S_{10} & S_{11} & S_{12} \\ S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{13} & S_{14} \end{pmatrix}, \quad B_{13} = \begin{pmatrix} S_{20} & S_{21} & S_{22} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{22} & S_{23} & S_{24} \end{pmatrix}, \\
B_{23} &= \begin{pmatrix} S_{30} & S_{31} & S_{32} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \\ S_{32} & S_{33} & S_{34} \end{pmatrix}, \quad B_{33} = \begin{pmatrix} S_{40} & S_{41} & S_{42} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} \\ S_{42} & S_{43} & S_{44} \end{pmatrix}; \\
b_1 &= (S'_{00} \ S'_{01} \ S'_{02})^T, \quad b_2 = (S'_{10} \ S'_{11} \ S'_{12})^T, \quad b_3 = (S'_{20} \ S'_{21} \ S'_{22})^T.
\end{aligned} \tag{1.17}$$

Здесь:

$$\begin{aligned}
S_{00} &= n, & S_{01} &= \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l, & S_{02} &= \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^2, & S_{03} &= \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^3, & S_{04} &= \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^4; \\
S_{10} &= \sum_{l=1}^n \tau_l, & S_{11} &= \sum_{l=1}^n \tau_l \dot{\gamma}_l, & S_{12} &= \sum_{l=1}^n \tau_l \dot{\gamma}_l^2, & S_{13} &= \sum_{l=1}^n \tau_l \dot{\gamma}_l^3, & S_{14} &= \sum_{l=1}^n \tau_l \dot{\gamma}_l^4; \\
S_{20} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^2, & S_{21} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^2 \dot{\gamma}_l, & S_{22} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^2 \dot{\gamma}_l^2, & S_{23} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^2 \dot{\gamma}_l^3, & S_{24} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^2 \dot{\gamma}_l^4; \\
S_{30} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^3, & S_{31} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^3 \dot{\gamma}_l, & S_{32} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^3 \dot{\gamma}_l^2, & S_{33} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^3 \dot{\gamma}_l^3, & S_{34} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^3 \dot{\gamma}_l^4; \\
S_{40} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^4, & S_{41} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^4 \dot{\gamma}_l, & S_{42} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^4 \dot{\gamma}_l^2, & S_{43} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^4 \dot{\gamma}_l^3, & S_{44} &= \sum_{l=1}^n \tau_l^4 \dot{\gamma}_l^4; \\
S'_{00} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l, & S'_{01} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \dot{\gamma}_l, & S'_{02} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \dot{\gamma}_l^2; \\
S'_{10} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l, & S'_{11} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l \dot{\gamma}_l, & S'_{12} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l \dot{\gamma}_l^2; \\
S'_{20} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l^2, & S'_{21} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l^2 \dot{\gamma}_l, & S'_{22} &= \sum_{l=1}^n \tau'_l \tau_l^2 \dot{\gamma}_l^2;
\end{aligned}$$

Из формул (1.16), (1.17) видна симметричная структура матриц, позволяющая эффективно построить вычислительные алгоритмы:

Систему (1.15) можно также свести к обычной форме записи системы линейных алгебраических уравнений. Для этого введем вектор неизвестных \mathbf{x} с элементами

$$x_{k(i-1)+p} = C_{pi}, \tag{1.18}$$

и вектор правых частей \mathbf{r} с элементами

$$r_{k(i-1)+p} = b_{pi} = \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^{p-1} \tau_l^{i-1} \tau_l' \quad (1.19)$$

Тогда вместо (1.15) получим

$$D\mathbf{x} = \mathbf{r}, \quad (1.20)$$

где элементы квадратной матрицы D имеют вид

$$d_{k(i-1)+p, k(j-1)+q} = \sum_{l=1}^n \dot{\gamma}_l^{p+q-2} \tau_l^{i+j-2}; \quad i, j \leq m, \quad p, q \leq k \quad (1.21)$$

После определения C_{ij} из (1.21) с учетом обозначений (1.18), (1.19) и (1.20), правая часть дифференциального уравнения (1.9) сформирована и его можно интегрировать любым численным методом с начальной точкой $(\dot{\gamma}_0^{(s)}, \tau_0^{(s)})$ в окрестности области гистерезисной петли. Индекс s – порядковый номер кривой течения при «нагрузке» или «разгрузке». В итоге приходим к функции, аппроксимирующей кривую течения с началом в области опорного цикла. Конечная точка каждой кривой является начальной точкой для построения кривой «разгрузки» текущего цикла с номером s или для $s+1$ – кривой «нагрузки» следующего цикла.

Заключение к обзору литературы

На основании проведенного обзора литературы по методам синтеза и свойствам наночастиц FeCo и материалов на их основе можно сделать следующее заключение. При разработке биметаллических магнитных материалов набор методов синтеза значительно сужается. Например, при термическом испарении соединений со сложным элементным составом в паровой фазе происходит нарушение стехиометрии, что приводит к образованию других веществ, а при синтезе из атомных пучков не удастся достичь гомогенного распределения элементов на подложке. При механохимических методах диспергирования также нарушается (зачастую очень существенно) их фазовый состав, в частности, изменяется кислородная стехиометрия у ферритов. При получении целевой фазы из гетероатомных предшественников возникают сложности с синтезом последних.

При получении гетерометаллических наносистем в углеродной азот-допированной оболочке используемые в настоящее время способы получения биметаллических наночастиц базируются, главным образом, на методах последовательного восстановления индивидуальных предшественников либо на золь-гель методе. Данные подходы имеют существенные недостатки, а именно, неопределенность фазового состава и строения получаемого материала, трудность точного соблюдения необходимого соотношения атомов в синтезируемых частицах, а также сравнительная сложность метода.

Одним из перспективных способов получения наносплавов является метод полимер-опосредованного синтеза матрично-стабилизированных биметаллических нанокомпозитов, полученных в ходе термических превращений в условиях сравнительно низких (400-500 °С) температур акриламидных комплексов, разработанный для монометаллических систем. Твердофазным продуктом термического превращения комплексов являются металлосодержащие наночастицы, стабилизированные N-допированной карбонизованной матрицей.

Указанные проблемы и предопределили цель и задачи настоящего исследования по получению биметаллических наносистем FeCo в углеродной азот-допированной оболочке. Ключевым преимуществом указанного подхода является возможность одновременного получения наносплава и углеродной матрицы, допированной азотом из термолизованного азот-содержащего прекурсора – полиакриламида и управления составом и свойствами металлоуглеродных нанокомпозитов посредством изменения фазового состава наночастиц композита, размеров кристаллитов углеродной фазы, формирующейся при пиролизе полиакриламида.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Методы получения нанокompозитов

2.1.1. Получение мономерного комплекса Fe(III)/Co(II)

Смесь солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) перемешивали в ступке в соотношении 2:1 масс. % и растирали полученную массу с акриламидом ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, AAm) в соотношении 1:5 (моль/моль). Далее полученную массу прессовали в цилиндрическую форму при постоянном давлении 50 Бар, 293 К в течение 5 мин и получили цилиндрическую заготовку (FeCoAAm) 5 ± 0.2 мм x 12 ± 0.2 мм, плотностью $1,45$ г/см³.

2.2.2. Получение полиакриламидного комплекса Fe(III)Co(II)

Фронтальную полимеризацию мономерного сокристаллизатного комплекса металлов FeCoAAm проводили при атмосферном давлении в самогенерируемой атмосфере путем кратковременного теплового возмущения (расплав Вуда) в концевой части заготовки. Тепловое инициирование (437 К) в течении 10-12 с приводило к возникновению подвижного фронта полимеризации (453 К). Реакцию контролировали визуально по перемещению границы окрашивания по образцу. На выходе получали полимеризованные продукты реакции в виде цилиндрических плотноупакованных порошковых заготовок (FeCoPolyAAm).

2.2.3. Получение нанокompозита FeCo/C-N термолизом полиакриламидного комплекса Fe(III)Co(II)

Образец полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm высушивали в эксикаторе при 25°C в присутствии P_2O_5 , как дегидратирующего агента, при этом непрерывно удаляли побочный продукт реакции – H_2O и H_3PO_4 . Далее высушенный продукт подвергали термолизу при 673 К в атмосфере азота. Термолиз проводили объемным нагреванием в печи в течение 120 мин. На выходе получали высокодисперсный порошкообразный нанокompозит (FeCo/C-N). На рисунке 2.1 представлена полная схема получения материалов.

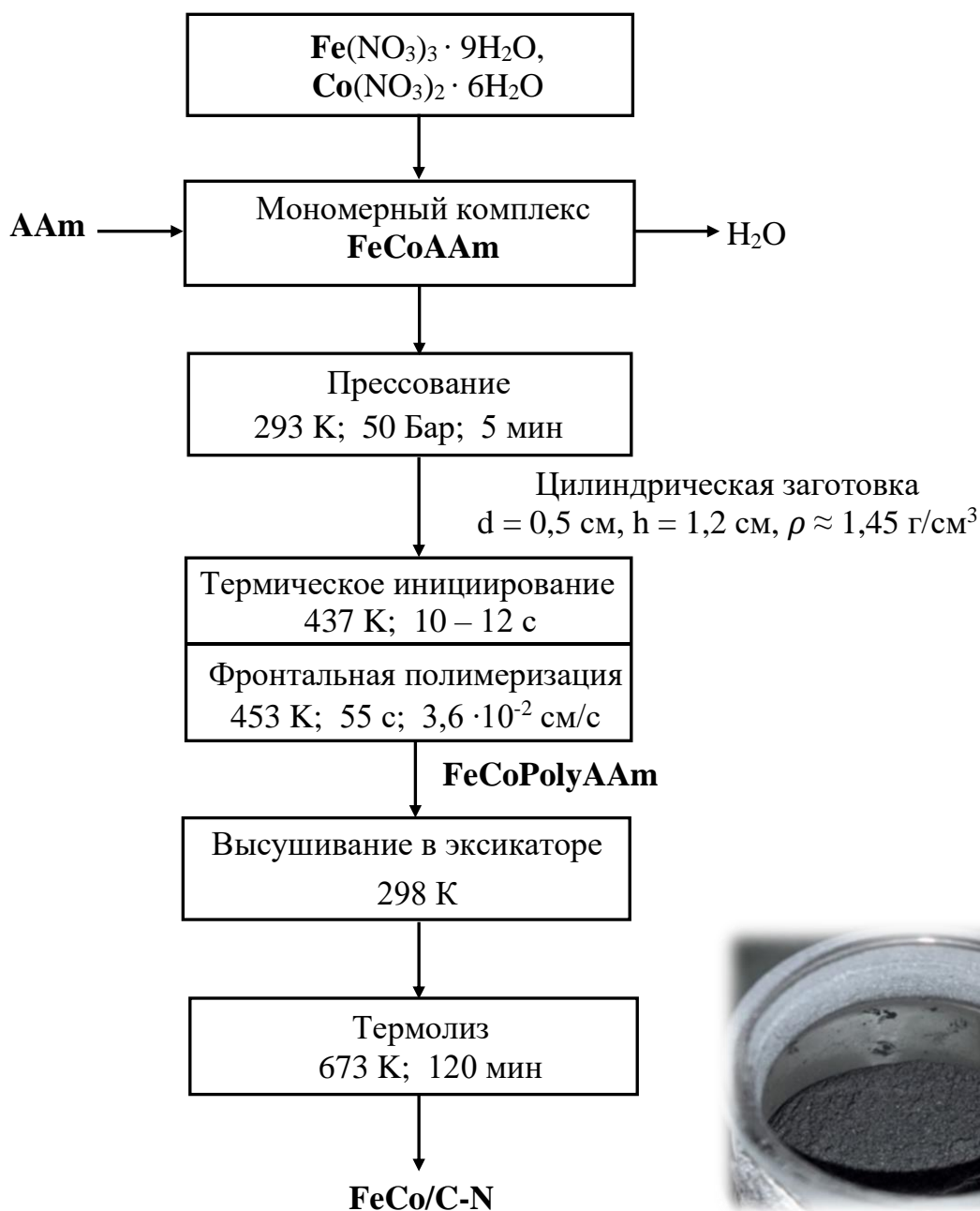


Рисунок 2.1 – Схема синтеза нанокompозита FeCo/C-N, фотография порошка

2.2.4. Получение композиционных материалов на основе FeCoPolyAAм и наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД

Для получения композиционных материалов на основе полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAм и наночастиц FeCo/C-N использовали полиэтилен со следующими характеристиками: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020, пленочный, сорт высший, ГОСТ 16337-77, показатель текучести

расплава (ПТР) – 2,0 (г/10 мин при нагрузке 5 кг при 463 К), плотность 0,919 г/см³ (Сибур, марки 15803-020.), средний диаметр гранул 3.5 мм (таблица 2.1).

Таблица 2.1. Физико-механические характеристики ПЭВД марки 15803-020

Характеристика	Значение
Плотность (при 298 К) ρ , г/см ³	0,9185
Предел текучести при растяжении, Па (кгс/см ²)	93×10^5 (95)
Прочность при разрыве σ_p , Па (кгс/см ²)	113×10^5 (115)
Относительное удлинение при разрыве ε_p , %	600
Показатель текучести расплава (ПТР), %	2,0
Температура плавления $T_{пл}$, К	383
КЛТР $\alpha \times 10^{-5}$, град ⁻¹	22
Степень кристалличности, %	до 55

Перед формованием образцов композиционных материалов проводили пробоподготовку образцов. Диспергированный в ступке порошок наполнителя FeCoPolyAAm или FeCo/C-N смешивали в атмосфере аргона в течение 30 мин с гранулированным ПЭВД, варьируя концентрацию наполнителя от 1 до 10 масс. % (таблица 2.2) в двухшнековом экструдере (микрокомпаундер НААКЕ Minilab II, тип Rheomax CTW5, вариант 1.4, Thermo Scientific) с сонаправленным и синхронным по скорости вращением шнеков с частотой 100 об/мин и средним крутящим моментом 50 Н·см.

Таблица 2.2. Наименование и состав образцов композиционных материалов

Шифр образца	Состав образца, масс. %	
	FeCoPolyAAm	ПЭВД
1%FeCoPolyAAm/ПЭВД	1	99
3%FeCoPolyAAm/ПЭВД	3	97
5%FeCoPolyAAm/ПЭВД	5	95
7%FeCoPolyAAm/ПЭВД	7	93
10%FeCoPolyAAm/ПЭВД	10	90
	FeCo/C-N	ПЭВД
3%FeCo/C-N/ПЭВД	3	97
5%FeCo/C-N/ПЭВД	5	95
7%FeCo/C-N/ПЭВД	7	93
10%FeCo/C-N/ПЭВД	10	90

Инжекционное формование проводили в разогретую до 423 К стальную пресс-форму с параметрами литейной области 40 мм х 20 мм х 2 мм. Предварительно инъекцию расплава материала проводили под давлением 70 Бар в нагретый до 343 К стальной транспортируемый резервуар, который в последующем устанавливали в пресс-машину с литевой системой, где под давлением 300 Бар в течении 10 с проходила фаза литья под давлением в сомкнутую стальную пресс-форму с дальнейшим изъятием заготовки из формы и ее окончательным отверждением при комнатной температуре (рисунок 2.2, таблица 2.3). Получение пленочных образцов проводилось на ручном гидравлическом прессе, путем одноосного горячего прессования образцов полученных инъекционным формованием. Технологические параметры изготовления указаны в таблице 2.4.

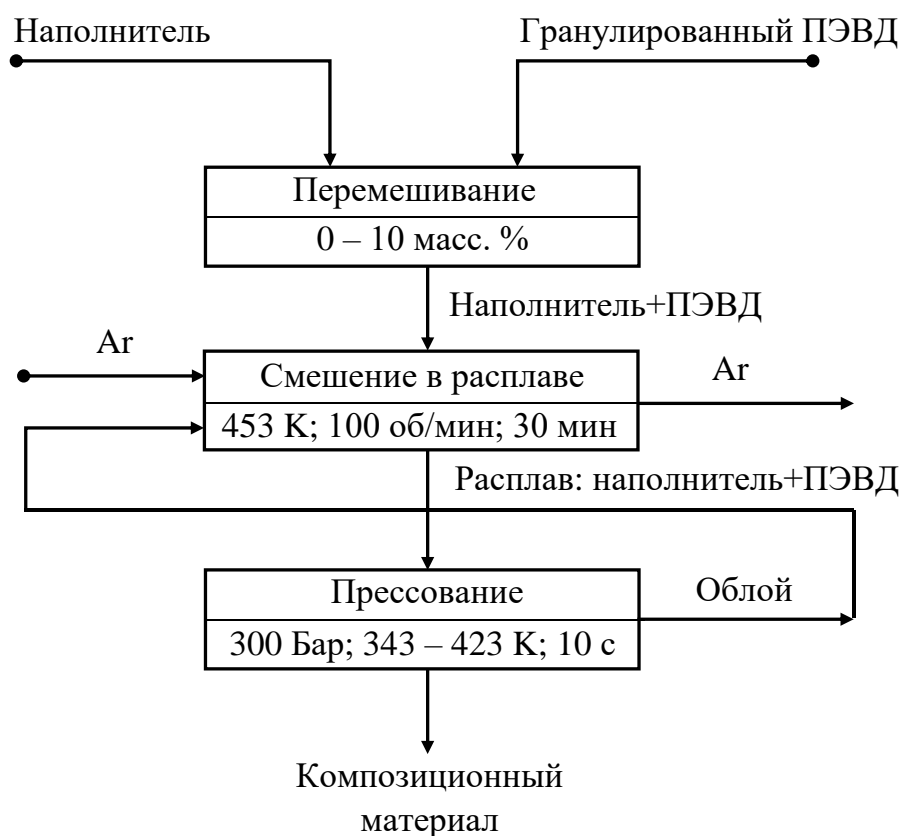


Рисунок 2.2 – Схема получения композиционных материалов на основе ПЭВД матриц

Параметры работы оборудования и описание технологического процесса инъекционного литья образцов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Параметры работы оборудования и описание технологического процесса инъекционного литья образцов

Операция	Параметр работы оборудования	Значение
№1 Перемешивание (гомогенизация в инертной среде) FeCo/C-N + ПЭВД	Экструдер (микрокомпаундер НААКЕ Minilab II, тип Rheomax CTW5, вариант 1.4, Thermo Scientific)	
	Время перемешивания материала в устройстве	30 мин
	Температура в рабочей камере экструдера во время перемешивания	453 К
	Количество оборотов симметрично расположенных шнеков экструдера	100 об/мин
№2 Инжекция смеси FeCo/C-N + ПЭВД в загрузочную транспортировочную форму	Давление в камере 1	1,8 – 2,4 МПа
	Давление в камере 2	4,5 – 5 МПа
	Крутящий момент шнеков	50-70 Н·см
№3 Инжекция композиции в пресс-форму	Пресс (Thermo Scientific НААКЕ MiniJet II)	
	Давление прессования	30 МПа
	Температура цилиндра	423 К
	Температура пресс-формы	343 К
	Время активного давления пуансоном	10 с

Таблица 2.4. Технология изготовления пленочных образцов для исследований

Операция	Параметр работы оборудования	Значение
№1 Предварительный разогрев материала до его полного расплавления в форме	Нагреватель	423 К
	Температура нагрева	
	Время выдержки в нагревателе	5 мин
№2 Пресс для горячего прессования 1-ая фаза прессования (выдержка усилия)	Усилие прессования:	15 МПа
	Время активного прессования	5 мин
№3 Пресс для горячего прессования 2-ая фаза прессования	Усилие прессования (окончательное формование)	15 МПа
	Время прессования	30 мин
	Температурный режим	423 – 333 К

Размеры образцов определялись параметрами пресс-формы оборудования (рисунок 2.3) и ГОСТ 14236-81 – метод испытания на растяжение полимерных пленок толщиной менее 1 мм.

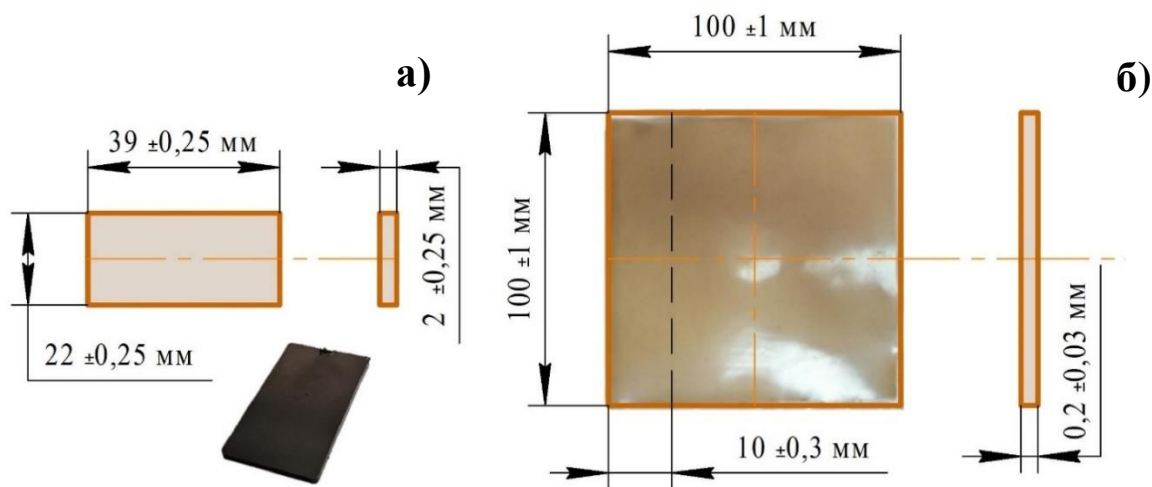


Рисунок 2.3 – Геометрические параметры и фотографии образцов, изготовленных инжекционным литьем (пластина – а) и последующим прессованием (пленка – б)

2.2.5. Получение суспензий наночастиц FeCo/C-N в ПАО

В качестве жидкой среды для суспензий использовали амортизационное масло (LIQUI MOLY 5W Light, Германия) на основе полиальфаолефинов (ПАО). Порошок нанокompозита FeCo/C-N смешивали с ПАО в различных концентрациях - 5, 10, 20, 30 масс. % и диспергировали в УЗ-ванне в течение 5 мин при 298 К при 30 кГц (рисунок 2.4).

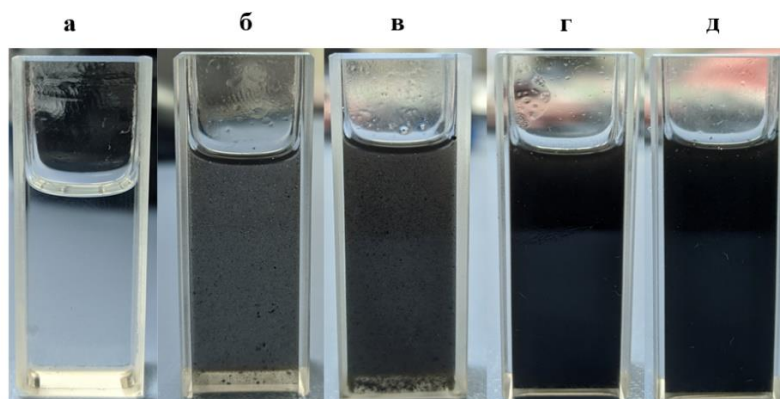


Рисунок 2.4 – Фотографии суспензий наночастиц FeCo/C-N с различной концентрацией (масс. %) в ПАО: а) 0, б) 5, в) 10, г) 20, д) 30 (ISOCELL GM-1, Zeiss)

2.2. Методы анализа образцов нанокompозитов

2.2.1. Рентгенофазовый анализ нанокompозитов

Микроструктуру и фазовый состав образцов наночастиц FeCo/C-N и материалов на их основе FeCoPolyAAm/ПЭВД, FeCo/C-N/ПЭВД исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Thermo Fisher Scientific ARL X'TRA (НИУ МАИ, доцент, к.х.н. Прокофьев М.В.) в условиях Cu K_α-излучения ($\lambda_{Cu} = 1,54184 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 5-80^\circ$ со скоростью сканирования 5 град/мин и 25 °С. Анализ спектров выполняли с использованием программного обеспечения: Malvern Panalytical X'Pert High Score Plus (ICDD PDF-2), Crystal Impact Match! 3 (COD ID), OriginLab Corporation - OriginPro 8 и GraphPad Prism 8. Средний размер наночастиц рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера (2.1) [153]

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

где d - средний размер доменов (кристаллитов); K - безразмерный коэффициент формы частицы (постоянная Шеррера $\sim 0,9$); β - ширина пика (на половине максимальной интенсивности); λ - длина волны рентгеновского излучения (1.54059 нм для медного источника); θ - угол дифракции (брэгговский угол).

2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Морфологию, микроструктуру и элементный анализ изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на оборудовании типа: Titan 80-300, разрешающая способность которого находится на суб-ангстремном уровне (до 0,14 нм, в диапазоне напряжений 80-300 кВ), что позволило получить микрофотографии высокого разрешения. Элементный анализ проводился с применением энергодисперсионной приставки путем детектирования характеристического рентгеновского излучения (EDS) с применением EDS спектрометра типа FEI SuperX. Исследование проводилось на базе НИЦ

«Курчатовский институт», института кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

2.2.3. Элементный анализ

Содержание химических элементов С, Н и N в образцах определяли классическим методом Дюма-Прегля путем сжигания образца в присутствии окислителя в токе углекислого газа или кислорода (Vario EL cube, Elementar, Германия, ИПХФ РАН). Содержание металлической фазы Fe и Co определяли методом атомно-абсорбционного спектрального анализа с использованием пламенного распыления (AAS3, VEB Feinmesszeug fabrik, Zeiss, Германия, ИПХФ РАН). Для анализа использовали пламя «ацетилен - воздух».

2.2.4. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопический анализ образцов акриламида, моно- и полимерных комплексов, наночастиц в виде порошков и пленок выполняли на ИК-Фурье-спектрометре (Bruker Tensor 37) с разрешающей способностью 2 см^{-1} , в таблетках KBr. Образцы готовили путем получения пленок (с геометрическими параметрами 100 мм x 10 мм x 0,2 мм) одноосным горячим прессованием из предварительно изготовленных инъекционным литьем пластин композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД, FeCo/C-N/ПЭВД. Дополнительной обработке пленки не подвергали.

2.2.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСК-анализ образцов композитов выполняли на приборе Mettler DSC 30 со скоростью нагрева 10 град/мин. Анализ степени кристалличности материалов проводили двумя методами: первый (автоматический) заключался в расчетах на основе автоматического вывода данных о площади пика плавления с помощью предварительно установленного аналитического прибора; второй (ручной) основан на исследовании кривой, установке пределов интегрирования и

вычислении площади пика плавления с помощью программных пакетов Microsoft Excel и ORIGIN (2.2).

$$\chi = \frac{H_m}{H_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где H_m – тепло, выделяющееся при плавлении образца, H_0 – тепло, выделяющееся при плавлении 100 % кристаллического полимера (для ПЭВД, $H_0 = 285$ Дж/г). ДСК анализ в режиме кристаллизации проводили в диапазоне температур от 0 до 170 °С (режим кристаллизации). Три режима анализа (первичный нагрев, охлаждение, вторичный нагрев) позволили оценить эксплуатационные характеристики материалов с различной концентрацией наполнителя (указаны минимальная и максимальная концентрации). ДСК анализ в режиме плавки проводили в диапазоне температур от -50 до 450 °С.

2.2.6. Термогравиметрический анализ нанокomпозитов

Для количественного измерения тепловых эффектов реакций, происходящих в образцах, и одновременной оценки изменения веса использовали термогравиметрический анализ нанокomпозитов на синхронном термическом анализаторе STA 409C Luxx в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в атмосфере азота (60 мл/мин). Термогравиметрические исследования проводили с использованием TGA Q500 V6.7 Build 20 (TA Instruments, США) в режиме постоянной скорости нагрева.

2.2.7. Физико-механический анализ

Анализ модуля упругости при растяжении E , МПа, предела прочности σ_p , МПа, деформации разрушения ε_p . проводили на универсальной машине UTS 10 (Noske-Kaeser, Германия) в условиях разрыва образцов со скоростью 100 мм/мин. Пленочные образцы толщиной 0,2 мм были получены ручным прессом из пленки после термического формования. Испытание проводили при комнатной

температуре. Измерения динамических механических свойств образцов проводили с использованием DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в режиме одноосного растяжения на пленках толщиной $\sim 0.2 \pm 0,03$ мм при непрерывном сканировании температуры от -170 до 135 °C со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ в атмосфере гелия. К образцам прикладывали синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить амплитуду деформации 30 мкм, при трех фиксированных частотах $1, 2$ и 10 Гц.

2.2.8. Исследование магнитных свойств

Магнитные свойства образцов анализировали с помощью вибрационного магнитометра Oxford Instruments Vibrating Sample Magnetometer (VSM). Диапазон значений магнитной индукции поля составлял от -20000 до $+20000$ Э при температуре 25°C и максимальной намагниченности образца от -50 до 50 эме/г.

2.2.9. Исследование трибологических свойств

Антифрикционные и противоизносные характеристики исследовали на торцевой машине трения УМТ 200. Пара трения представляла собой контакт площадей «палец-диск». Узел трения состоял из жестко закрепленного кольцевого образца в виде диска, изготовленного из образца FeCoPolyAAm/ПЭВД с добавлением различной концентрации порошкообразного наполнителя, и подвижных трех пальцев из стали, расположенных по окружности под углом 120° относительно друг друга. Трибологические исследования проводили при температуре 25 °C при последовательном увеличении скорости скольжения от $0,3$ м/с до $0,6$ м/с при нагрузке 98 Н. Изменение коэффициента трения фиксировали с помощью программного обеспечения QMLab.

2.2.10. Исследование реологических свойств

Реологический анализ проводили на реовискозиметре Rheostress RS150 (НААКЕ, Германия) с блоком измерения конус-пластина, угол ротора 2 градуса,

зазор 0,105 мм, радиус ротора 35 мм. Температура образцов составляла $20 \pm 0,5$ °С и контролировалась термоконтроллером HAAKE DC50. Кривые потока измерялись в зависимости от скорости сдвига в диапазоне от 0 до 200 с^{-1} . Модуль потерь и модуль накопления определяются при частоте от 1 до 100 Гц и напряжении сдвига 1 Па.

Для более детального анализа вклада нанокompозита в изменение вязкости среды использовали расчет относительной вязкости по (2.3) [153]:

$$|\eta_{complex}| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (2.3)$$

где вязкость $\eta' = G''/\omega$, динамическая вязкость $\eta'' = G'/\omega$. Принимая во внимание зависимость (2.3), можно рассчитать относительную вязкость через модуль сохранения и модуль потерь:

$$\eta_{relative} = \frac{\sqrt{\left(\frac{G'_S}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''_S}{\omega}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{G'_M}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''_M}{\omega}\right)^2}} \quad (2.4)$$

где G'_M и G''_M являются соответственно модулем упругой деформации (сохранение энергии) и модулем не упругой деформации (потеря энергии) среды (ПАО), а G'_S и G''_S - соответствующими свойствами суспензии FeCo/C-N/ПАО.

Для описания и моделирования кривых течения при нестационарном и циклическом воздействии на среду использовали кинематическую модель, построенную на дифференциальном уравнении первого порядка вида (2.5):

$$\frac{dt}{d\gamma} = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m C_{ij} \gamma^{i-1} \tau^{j-1} \quad (2.5)$$

где γ - скорость сдвига, τ - напряжение сдвига; C_{ij} коэффициенты определяются методами аппроксимации, минимизирующими несоответствие аналитического представления $dt/d\gamma$ в виде правой части (2.5) набору значений $dt/d\gamma$, полученных из экспериментов для предельного цикла.

Числа k и m выбраны в результате простых численных экспериментов. Значения и эти параметры определяют характер (скорость) асимптотической

аппроксимации решения с начальной точкой (γ_0, τ_0) во внутренней или внешней окрестности гистерезиса к кривой предельного цикла.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение, состав и микроструктура биметаллических наночастиц

Среди различных подходов к получению металлополимерных нанокомпозитов наиболее технологичными и интегрируемыми в существующие производственные процессы получения и переработки полимеров являются методы совместного формирования дисперсной фазы и полимерной матрицы в одном реакторе. Для получения биметаллического нанокомпозита использован подход к получению металлополимерных нанокомпозитов, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки *in situ* в ходе термической полимеризации металл-содержащих мономеров - акриламидных комплексов в твердой фазе и последующего контролируемого термолиза формирующихся металлополимеров. Как показано на примере акриламидного комплекса нитрата Co(II) , ААм комплексы нитратов металлов являются удобными объектами фронтальной полимеризации в структурно-химическом аспекте: ориентация их молекул оптимальна для образования химических связей между ними, а рост цепей происходит в плоскости своеобразных «заготовок»-стопок, которыми являются параллельно друг другу плотно упакованные молекулы металломономеров [53].

В процессе фронтальной полимеризации происходит превращение акриламидных мономерных комплексов нитратов металлов Fe(III) и Co(II) в полимерный комплекс PolyAAm в локализованной реакционной зоне и послыном режиме, распространяющимся по всему объему. При этом одновременно происходил синтез и сплавление прекурсоров наноразмерных частиц металлов FeCo и стабилизирующей их полимерной оболочки PolyAAm *in situ*, основанный на реакции сополимеризации металлосодержащего мономера в твердой фазе.

Установлено, что изменение температуры инициирования для биметаллических акриламидных комплексов существенно не влияет на скорость распространения фронта (рисунок 3.1), что согласуется с данными для акриламидного комплекса Co(II) CoAAm.

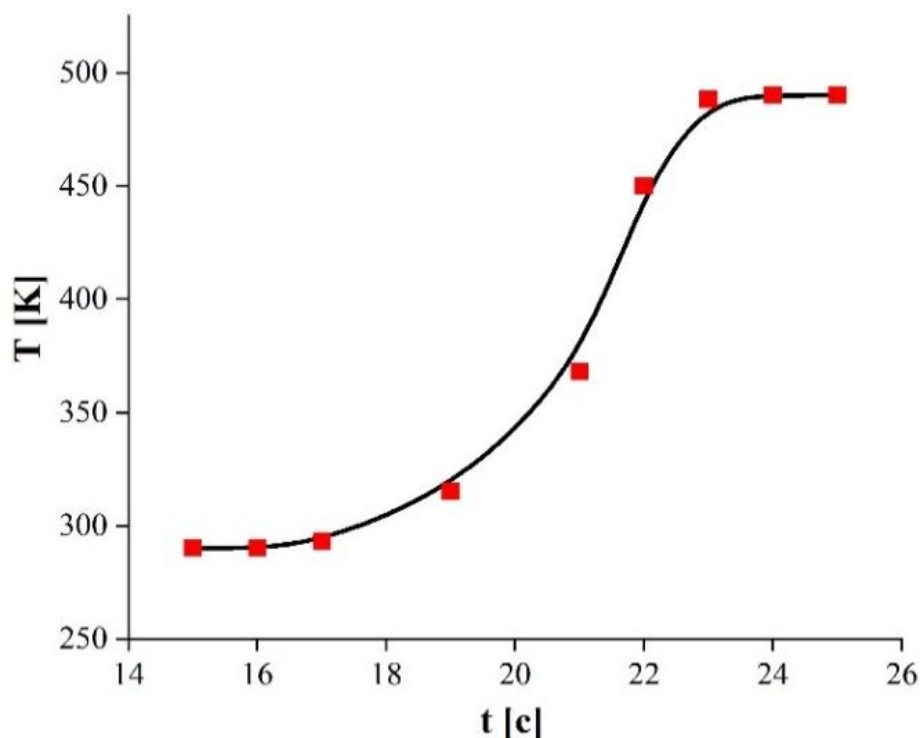
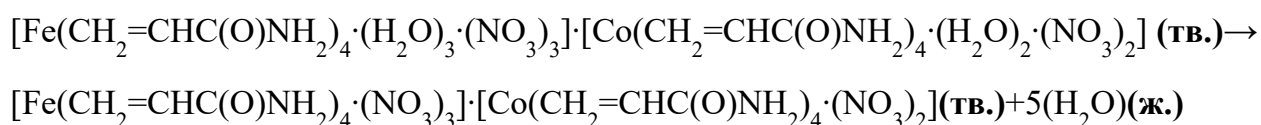


Рисунок 3.1 – Температурный профиль полимеризационного процесса во фронтальном режиме для FeCoAAm ($T_3 = 437$ К, $d = 1,2$ см, $r = 1.38$ г/см³)

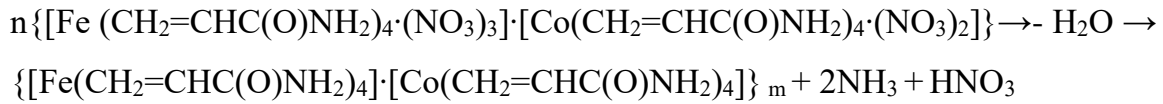
Детальное исследование механизма полимеризации для мономерных акриламидных комплексов Со (II) показало [154], что этому процессу предшествует фазовый переход – плавление металломономера. При этом сочетание эндотермических и экзотермических процессов, возникающих вблизи фронта реакции приводит к брутто-экзотермическим эффектам, что в конечном итоге поддерживает фронтальный режим химического превращения.

Вероятно в ходе фронтальной полимеризации протекает 3 основных фазы химических превращений:

1-ая стадия. Дегидратация мономера:



2-ая стадия. Полимеризация дегидратированного комплекса (437 К). Взаимодействие паров H_2O с анионом NO_3^- и NH_2 -группой ААм-лиганда, в результате образуются пары NH_3 и HNO_3 :



3-ая стадия. Термоокислительная деструкция образовавшегося полимера (≥ 453 К) за счет взаимодействия с парами HNO_3 и реакционно-способными продуктами ее распада.

Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm (рисунок 3.2) демонстрируют образование пористых объемных конгломератов эллипсоидного типа со средним размером 100 мкм.

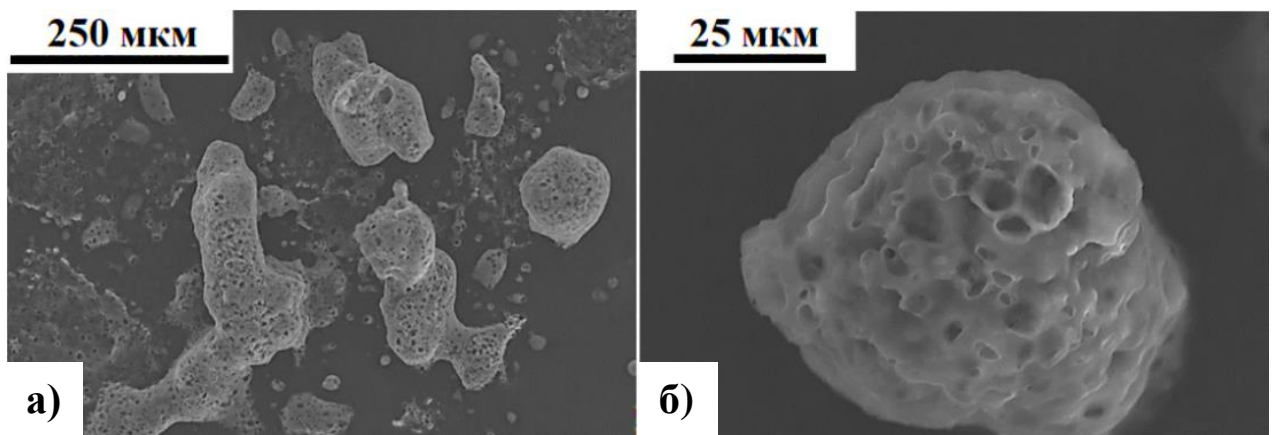


Рисунок 3.2 – Фотографии сканирующей электронной микроскопии образца FeCoPolyAAm

Применение методов рентгеновской дифрактометрии (РФА) и обработки дифрактограмм с применением различных моделей, основанных на функциях Гаусса, Лоренца, Войта, псевдо-Войта, Пирсона, и идентификация фаз методом Ритвельда (рисунок 3.3), позволило определить фазу наночастиц FeCo.

Исследование методом РФА микроструктуры нанокompозита FeCo/C-N показало, что дифракционный пик при $2\theta=45,125^\circ$ (110) соответствует стандартной дифракционной картине гранцентрированного кубического FeCo (CODE ID: 15-24-167; ICDD 00-050-0795) (рисунок 3.3).

Обнаруженные широкие дифракционные гало в области 2θ от 20 до 30 и 60-70° могут быть отнесены к карбонизированной полимерной оболочке.

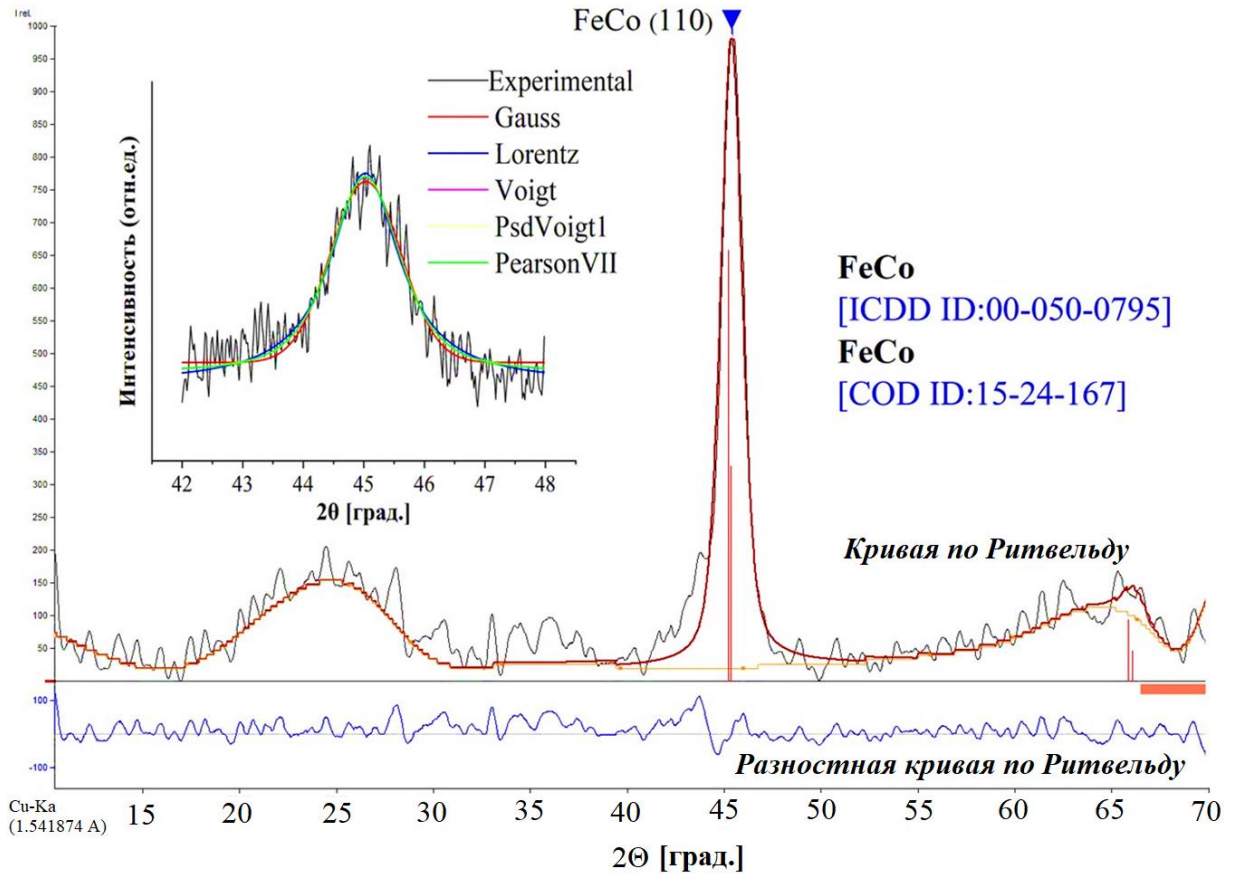


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма нанокompозита FeCo/C-N, синтезированного при 673 К

Согласно расчету размера наночастиц по уравнению Дебая-Шеррера, средний диаметр наночастиц FeCo составляет 10 нм.

Согласно данным ПЭМ наночастиц (рисунки 3.4 и 3.5) установлено, что в результате термолиза полиакриламидного комплекса *in situ* формируется механически устойчивая гетерогенная кластерная структура (~10-15 нм) сферического типа, состоящая из биметаллических наночастиц Fe и Co, распределенной в углеродной матричной среде, допированной атомами азота (что подтверждается анализом микроскопических снимков ПЭМ, элементным анализом (рисунки 3.6) и данными картирования (рисунки 3.5)). Матричная углеродная оболочка имеет размеры от 50 до 400 нм. Вследствие начальных условий синтеза, а именно в 2 раза большей концентрации железа (2 ат. Fe на 1 ат.

Co), частицы Fe равномерно распределены в матричном углеродном поле за пределами кластеров FeCo.

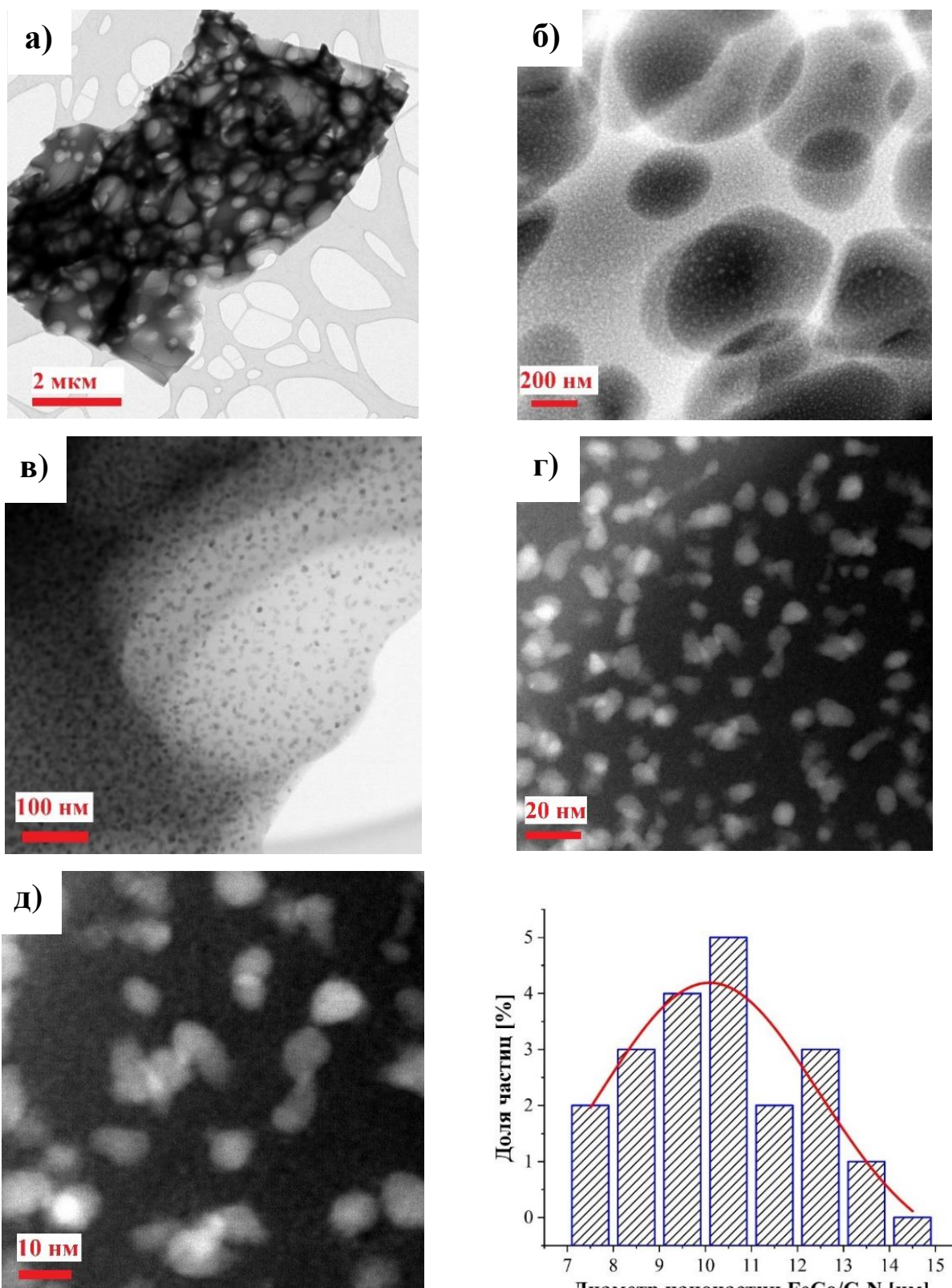


Рисунок 3.4 – ПЭМ изображения наночастиц и гистограмма распределения наночастиц по размерам

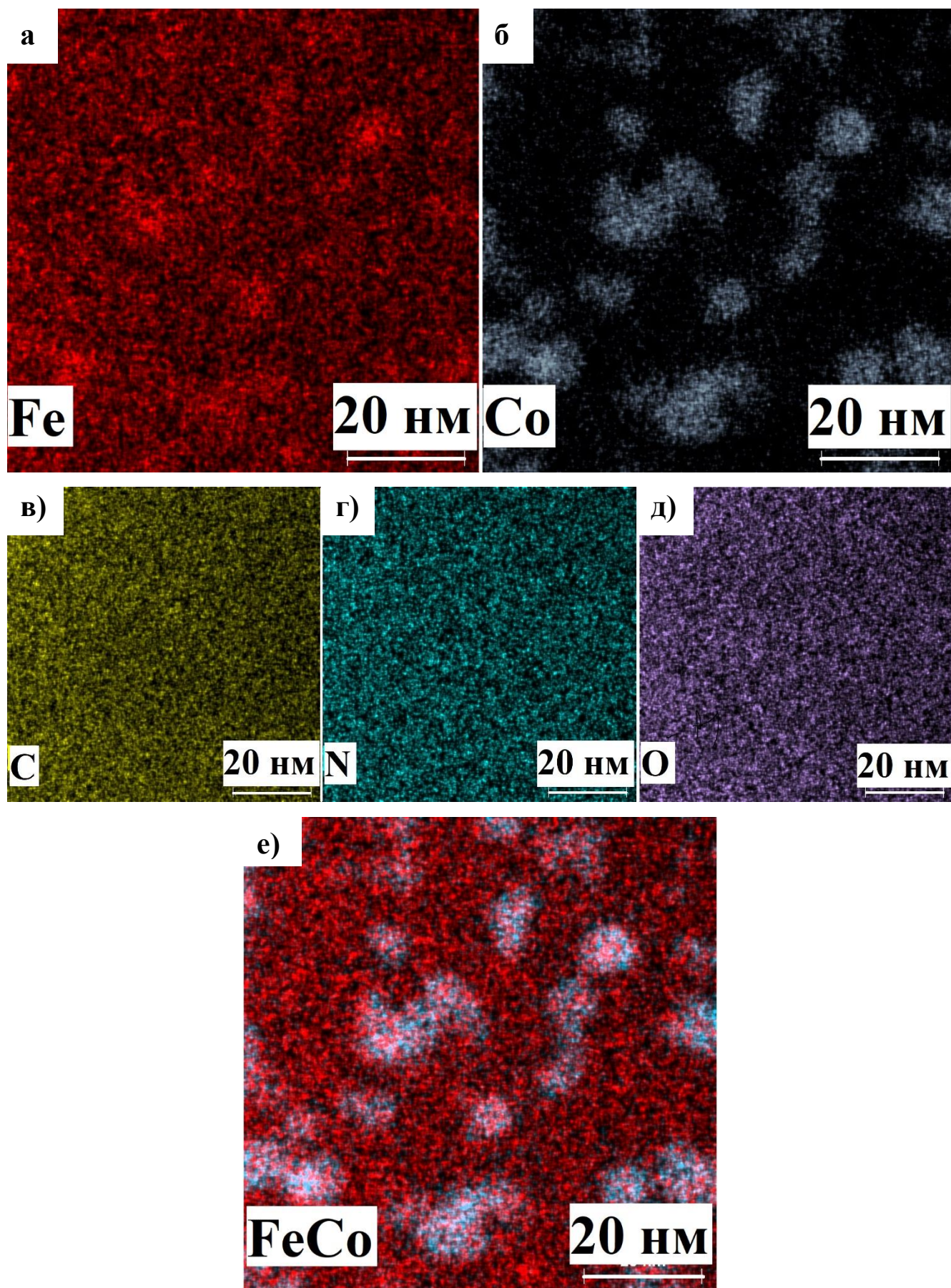


Рисунок 3.5 – Карта распределения элементов в нанокompозите FeCo/C-N

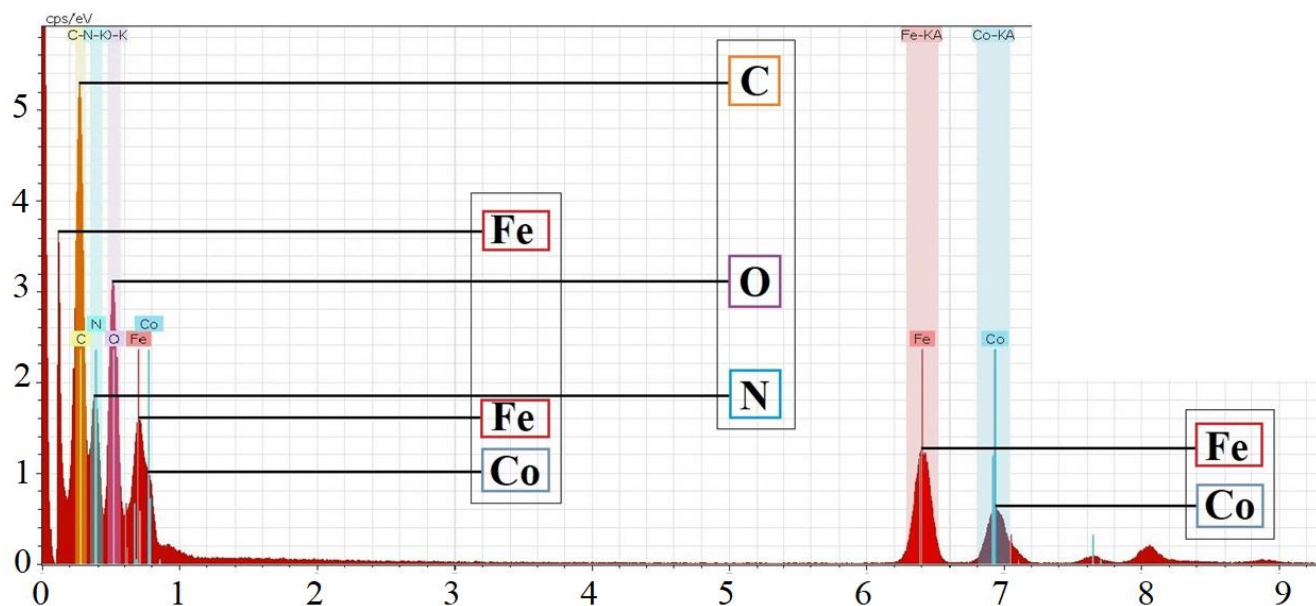


Рисунок 3.6 – Элементный анализ нанокompозита

Исследование механизма образования полиакриламидных комплексов металлов методом ИК-спектроскопии показало незначительное смещение полос поглощения ($C=O$) в длинноволновую область, понижение частот деформационных колебаний $\delta(NH)$ в результате комплексообразования с ионами железа (III) и кобальта (II), что свидетельствует о координировании ААм через кислород карбонильной группы. В спектрах полимерного комплекса FeCoPolyAAm сохраняются полосы поглощения в области валентных колебаний NH. Значительное снижение интенсивности полос поглощения в области отпечатков пальцев $\delta(=CH)$ 980 см^{-1} подтверждают расход $C=C$ связей в ходе полимеризации (рисунок 3.7).

После термолиза исходная структура полимерного комплекса разрушается с сохранением валентных колебаний NH (3440 см^{-1}). Появляются деформационные колебания NH_2 ($796\text{-}850\text{ см}^{-1}$) и низкочастотные (830 см^{-1}), что указывает на образование координационной связи с металлом. На ИК-спектрах полимерного комплекса присутствуют полосы поглощения валентных колебаний $C=C$, характерных для сопряженных систем типа триеновых и диеновых фрагментов в области 1606 и 1388 см^{-1} , широкая полоса поглощения в области $C-N$ колебаний (3412 см^{-1}), указывает на образование карбонизированной N- допированной

оболочки. Все полосы поглощения имеют гауссову форму, что указывает на то, что валентные и деформационные колебания совершаются в ограниченном пространстве за счет высокой степени сшивок в системе.

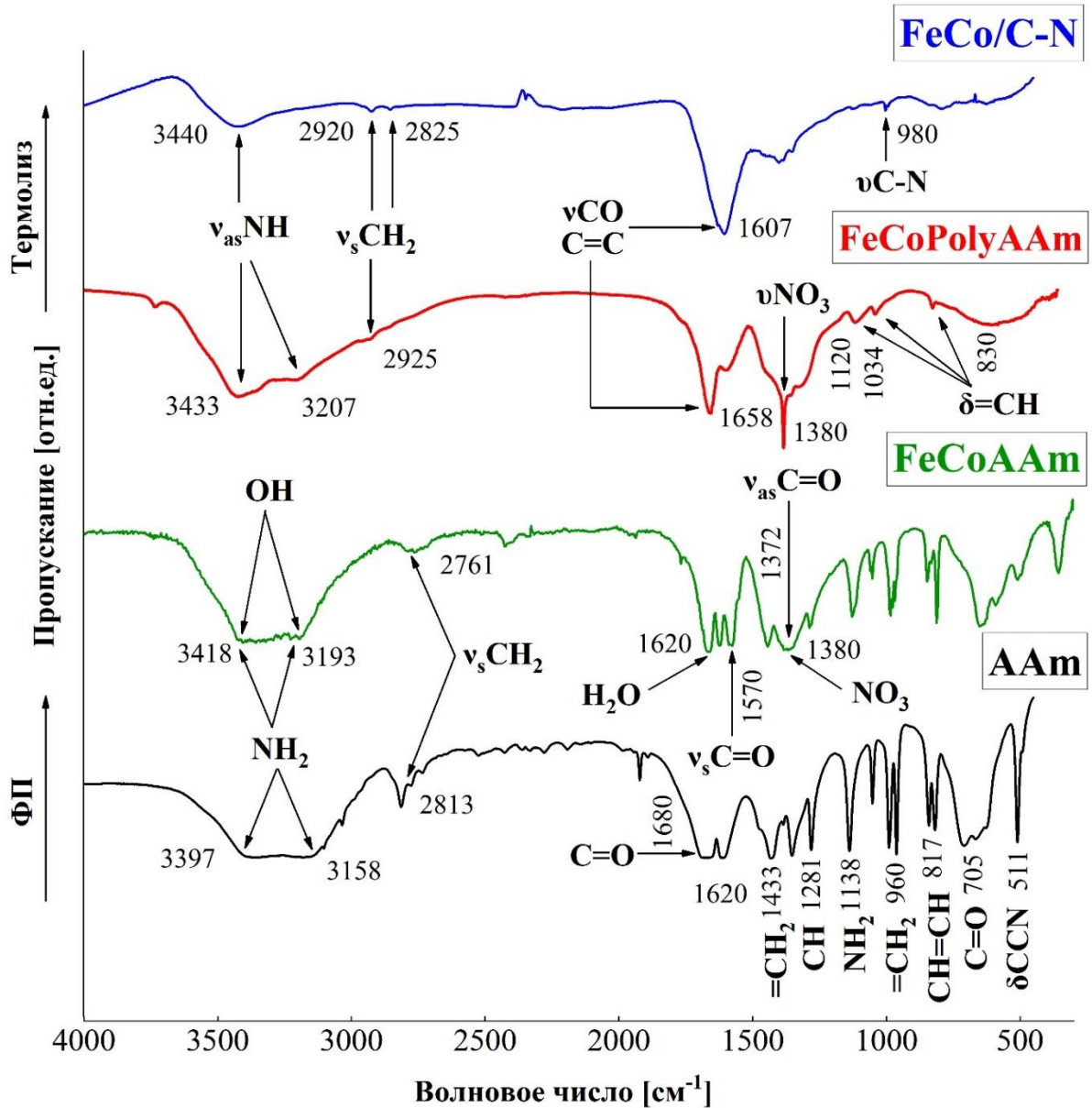


Рисунок 3.7 – ИК-спектры образцов: акриламида ААм, акриламидного комплекса FeCoAAm, полиакриламидного комплекса FeCoPolyAAm и FeCo/C-N

3.2. Состав и микроструктура композиционных материалов на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД

Данные РФА композиционных материалов на основе FeCo/C-N в ПЭВД матрице (рисунок 3.8) показали наличие трех пиков, типичных для полиэтилена

низкой плотности, однако, пики характерные для наночастиц FeCo не были обнаружены вследствие их невысокой концентрации в составе нанокomпозиционного материала.

С увеличением концентрации наполнителя FeCo/C-N в ПЭВД матрице закономерно снижается интенсивность пиков, характерных для ПЭВД матрицы (рисунок 3.8).

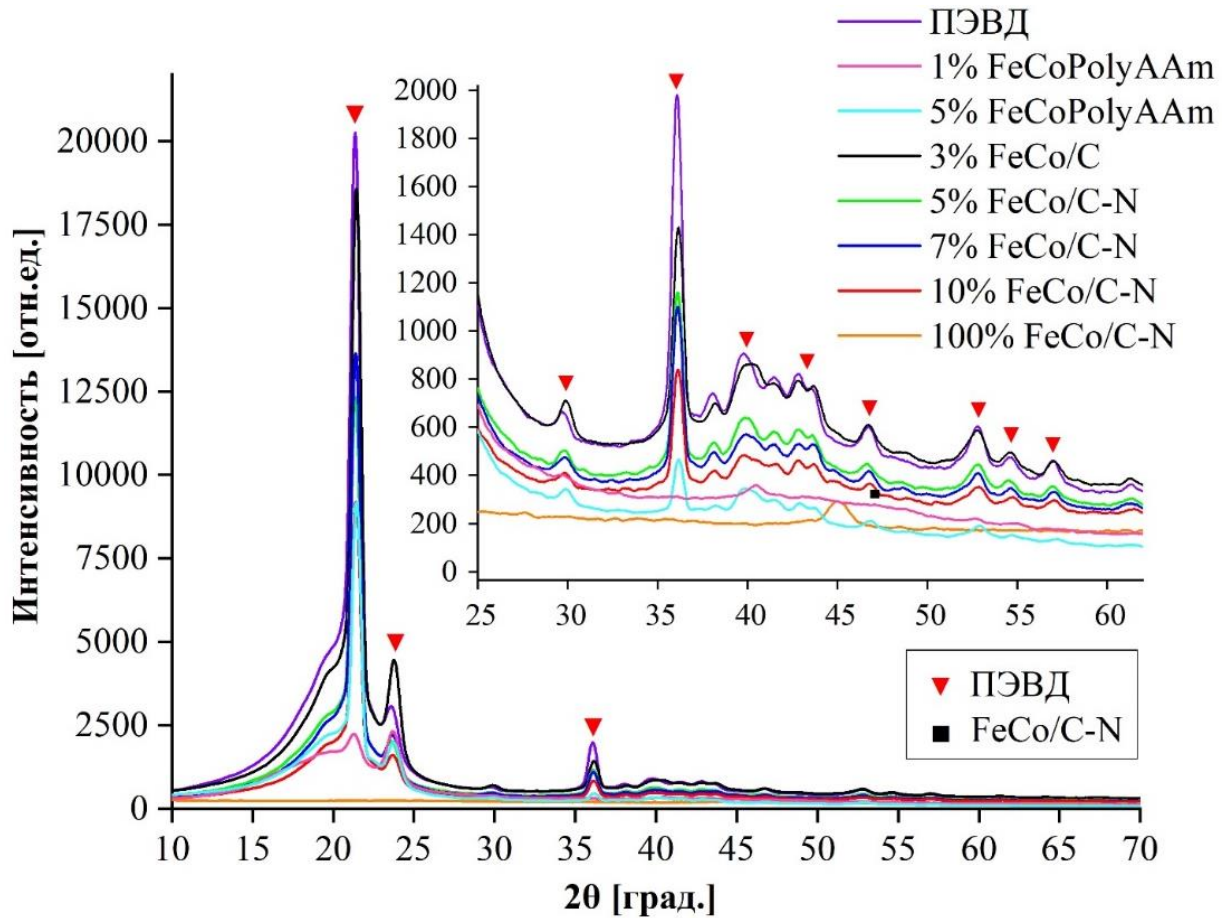


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы образцов наноматериалов на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице ПЭВД

На дифрактограммах образцов также обнаружены пики, характерные для кристаллитов углеродной матрицы.

Результаты элементного анализа образцов композиционных материалов указывают на наличие азота (таблица 3.1). Концентрация металлов Fe и Co закономерно возрастает при увеличении концентрации наполнителя в ПЭВД.

Таблица 3.1 – Элементный анализ образцов FeCo/PolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД (масс.%)

Наполнитель	Fe	Co	C	H	N
0	0	0	85,3	14,9	0
3% FeCoPolyAAm	0,4	0,1	84,5	14,5	0
5% FeCoPolyAAm	0,3	0,2	83,4	14,4	0,4
7% FeCoPolyAAm	0,7	0,6	82,7	14,1	0,6
10% FeCoPolyAAm	0,6	0,3	81,7	13,9	0,9
3% FeCo/C	0,2	0,1	84,5	14,4	0
5% FeCo/C-N	0,6	0,3	83,7	14,2	0,2
7% FeCo/C-N	0,7	0,4	83,5	14,1	0,4
10% FeCo/C-N	1,1	0,6	81,6	13,7	0,7

Анализ данных ИК-спектроскопии образцов FeCoPolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД, полученных в расплаве ПЭВД (рисунки 3.9 и 3.10), указывают на суперпозицию полос поглощения полиэтилена и наполнителя: валентных колебаний -CH (2846-2913 см^{-1}) и деформационных колебаний CH_2 , CH_3 (1460-718 см^{-1}). При этом, сохраняются полосы поглощения полиэтилена для внеплоскостных - CH_3 , COC (1375, 718 см^{-1}) и валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ (1650 см^{-1}), что указывает на отсутствие существенных структурных изменений в ПЭВД матрице при введении наполнителей.

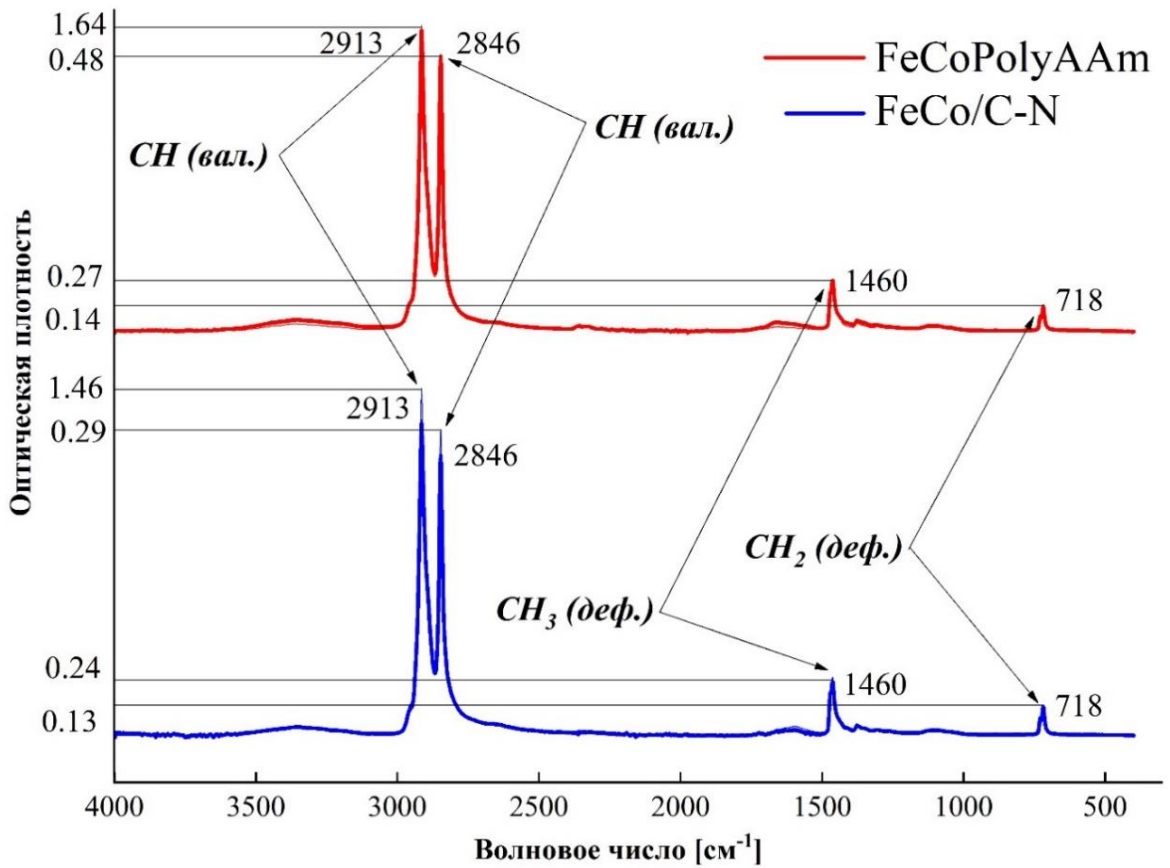


Рисунок 3.9 – ИК-спектры FeCo/PolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД:
область 4000-500 см⁻¹

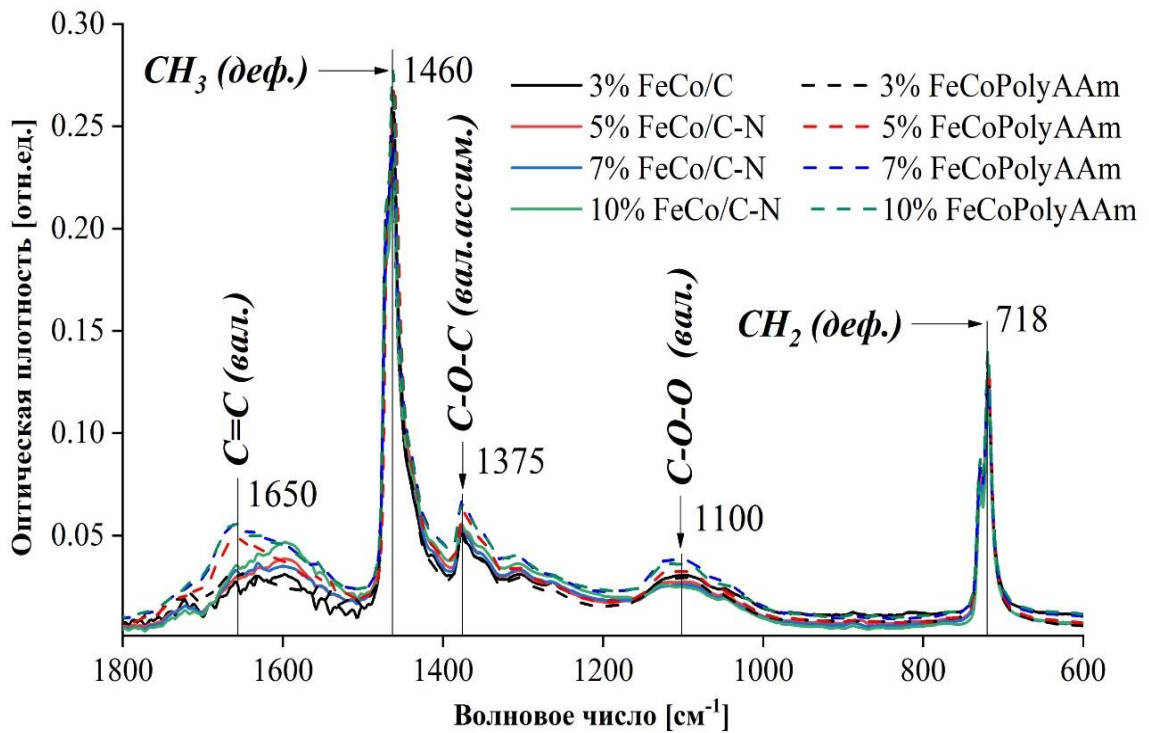


Рисунок 3.10 – ИК-спектры FeCo/PolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД:
область 1800-600 см⁻¹

3.3. Термофизический анализ материалов FeCo/C-N/ПЭВД

3.3.1. Теплофизический анализ

ДСК кривые материалов на основе ПЭВД, наполненного полиакриламидным комплексом металлов (FeCoPolyAAm) или наночастицами FeCo/C-N, представлены на рисунках 3.12-3.14 и 1П-8П Приложения. При анализе материалов в режиме плавления (рисунок 3.11) установлено, что при сохранении предыстории, с ростом концентрации наполнителя температура стеклования и температура плавления незначительно снижаются с 37,39 до 36,65 °С и с 107,47 до 106,42 °С соответственно. Степень кристалличности образцов также снижается с 29,98 до 23,58 %.

При исследовании в режиме плавления, отличий от режима кристаллизации не выявлено, однако у образца с наполнением 10% обнаружен пик 286.94 °С при мощности теплового потока 0.51 мВт, вероятно, характерный для начала процессов термической деструкции – разрушения полимерных цепей матрицы композиционных образцов [155].

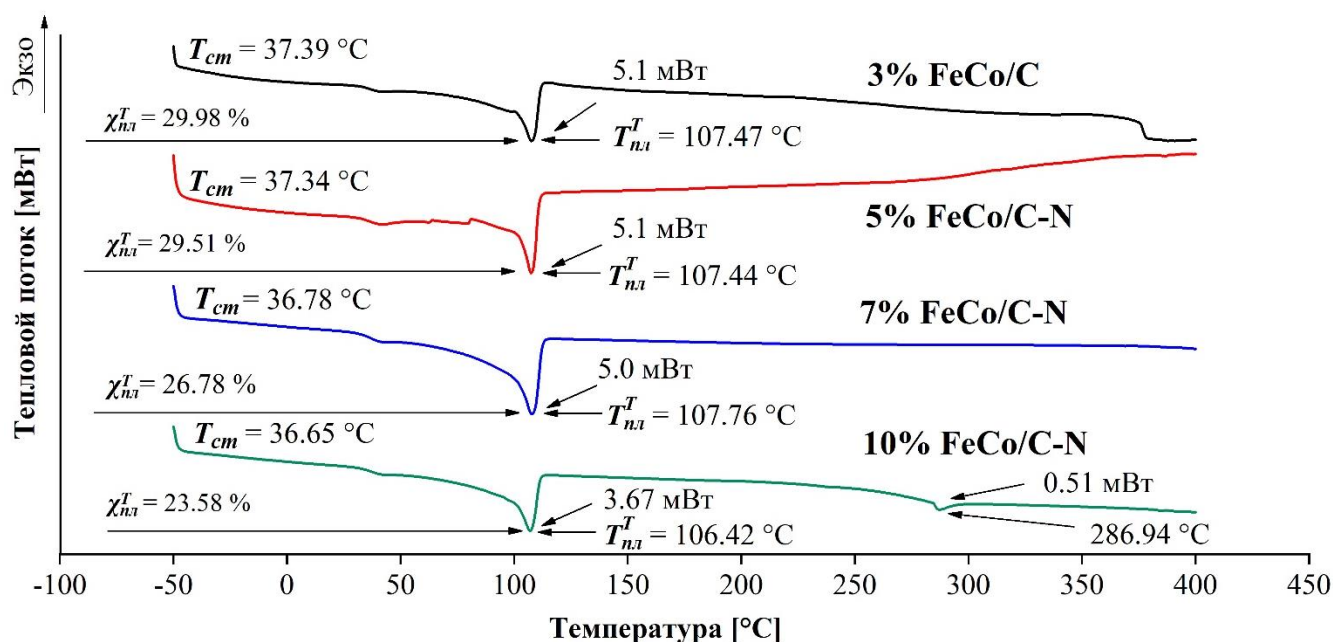


Рисунок 3.11 – ДСК кривые материалов FeCo/C-N/ПЭВД в режиме плавления

При анализе образцов в режиме кристаллизации – плавления, т.е. при сохранении предыстории и последующем удалении предыстории видно (рисунок

3.12), что исходная полиэтиленовая матрица плавится при температуре 109,24 °С, расчетная степень ее кристалличности равна 29,08 %. При вторичном нагреве степень кристалличности незначительно возрастает до 31,18 %, что связано с различием в условиях кристаллизации полиэтилена при его получении и при проведении измерений.

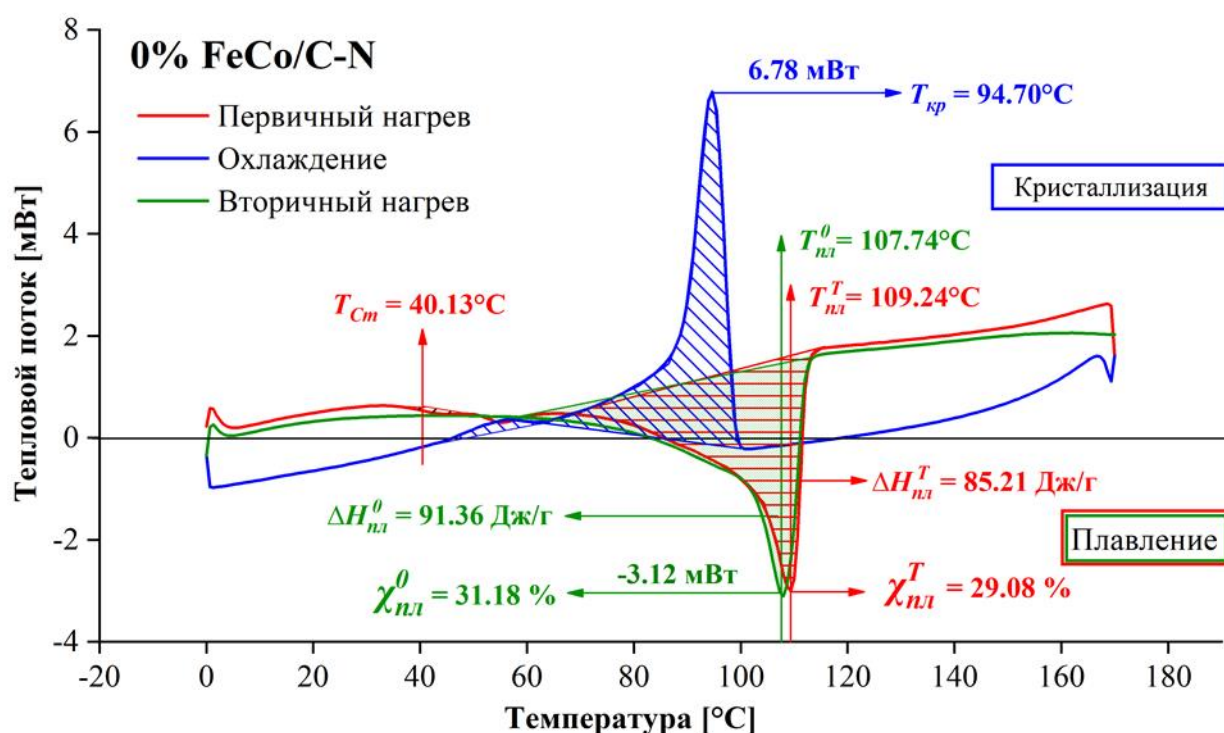


Рисунок 3.12 – ДСК кривые исходного образца ПЭВД

Температура кристаллизации для исходного образца ПЭВД смещена в отрицательную область относительно температуры плавления, что согласуется с литературными данными [156] и соответствует 94,70 °С. Вторичное расплавление материала приводит к незначительным смещениям температуры плавления до 107,74 °С. В целом, исходный образец полиэтилена демонстрирует достаточную термическую устойчивость.

ДСК-анализ композиционных материалов на основе FeCo/C-N в полиэтиленовой матрице с различной концентрацией наполнителя FeCo/C-N от 3 до 10 масс. % (таблица 3.2) показал общее снижение степени кристалличности наполненного ПЭВД по сравнению с исходным ПЭВД, что связано с появлением

центров напряжения в структуре полимера (таблица 3.3). Известно [156], что влияние неорганических частиц на процесс кристаллизации полимеров определяется следующими факторами: размером частиц наполнителя и их распределением по размерам, эффективной поверхностью частиц, степенью взаимодействия полимера с частицами наполнителя, степенью кристалличности исходной полимерной матрицы. В зависимости от этих факторов частицы наполнителя могут связывать полимерные цепи (снижать кристалличность) или выступать в качестве центров зарождения (повышать кристалличность).

Таблица 3.2 – Данные ДСК-анализа для образцов FeCo/C-N/ПЭВД

Образец	$T_{ст}$ (°C)	$T_{кр}$ (°C)	$T_{пл}^T$ (°C)	$T_{пл}^0$ (°C)	$\chi_{пл}^T$ (%)	$\chi_{пл}^0$ (%)
ПЭВД	40,13	94,70	109,24	107,74	29,08	31,18
3% FeCo/C	38,08	95,02	108,23	107,74	24,35	29,98
5% FeCo/C-N	37,91	95,41	108,04	107,38	26,10	29,51
7% FeCo/C-N	39,94	94,73	107,76	107,88	26,78	30,99
10% FeCo/C-N	36,65	94,83	106,42	106,92	23,58	29,08

* $T_{ст}$ – температура стеклования (первичный нагрев); $T_{кр}$ – температура кристаллизации; $T_{пл}^T$ – температура плавления (первичный нагрев); $T_{пл}^0$ – температура плавления (вторичный нагрев); $\chi_{пл}^T$ – степень кристалличности (первичный нагрев); $\chi_{пл}^0$ – степень кристалличности (вторичный нагрев).

Таблица 3.3 – Степень кристалличности (%) образцов ПЭВД, наполненных FeCo/C-N

Образцы	Автоматический расчет		Ручной расчет	
	Первичный нагрев $\chi_{пл}^T$	Вторичный нагрев $\chi_{пл}^0$	Первичный нагрев $\chi_{пл}^T$	Вторичный нагрев $\chi_{пл}^0$
ПЭВД	29,58	32,05	29,08	31,18
3% FeCo/C	25,03	30,82	24,35	29,98
5% FeCo/C-N	26,83	30,34	26,10	29,51
7% FeCo/C-N	27,54	31,86	26,78	30,99
10% FeCo/C-N	24,24	29,90	23,58	29,08

В случае рассматриваемых материалов на основе FeCo/C-N в матрице ПЭВД введенные частицы нанонаполнителя локализуются в основном в аморфных областях молекулы полимера. На рисунке 3.13 приведены данные детального ДСК анализа нанокompозита с максимальной концентрацией наполнителя 10 масс.% FeCo/C-N. При максимальном наполнении ПЭВД матрицы наблюдается самая низкая степень кристалличности 23,58 % и температура стеклования 36,65 °С. Учитывая относительно низкую степень кристалличности исходного ПЭВД, введение наполнителей в расплав полимера приводит к снижению кристалличности во всех концентрационных диапазонах.

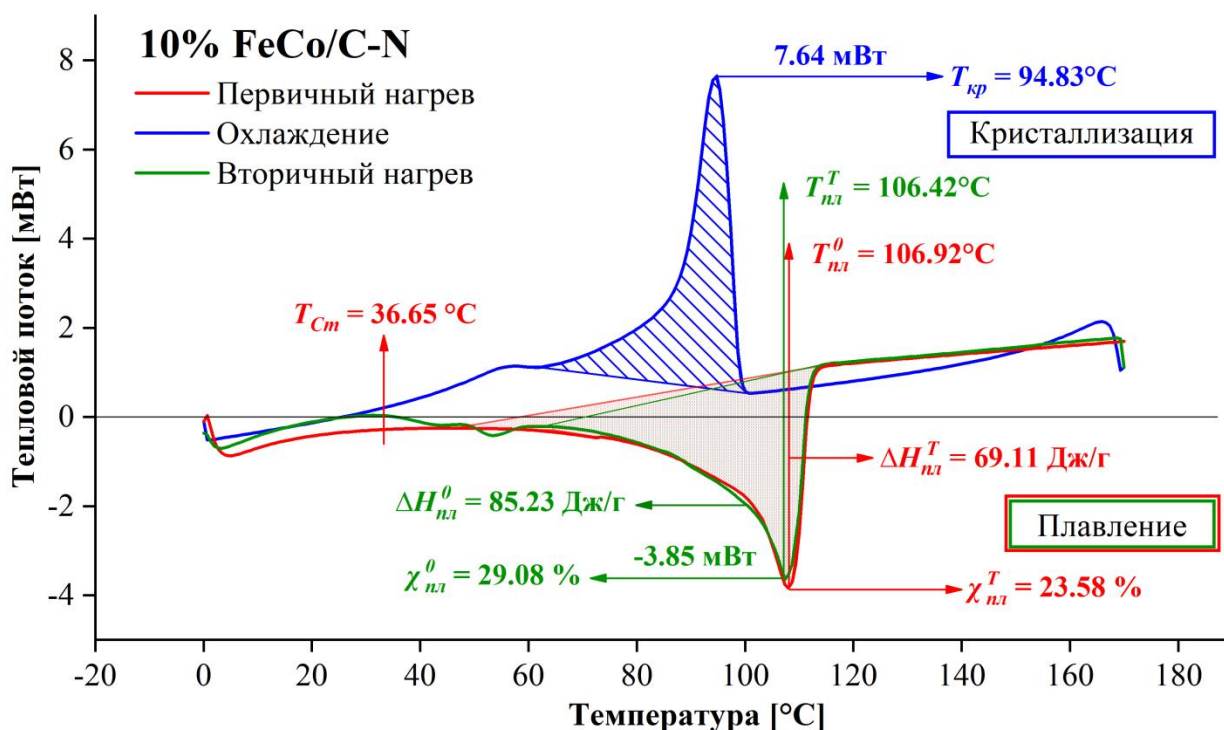


Рисунок 3.13 – ДСК кривые материала 10% FeCo/C-N/ПЭВД

Снижение теплоемкости с 1750 Дж/кг·°С до 580 Дж/кг·°С с ростом концентрации свидетельствует о повышении плотности распределения теплового поля в структуре материала в связи с ростом кристаллической фазы повышенной теплопроводности в полиэтиленовой матрице (рисунок 3.14). Значения теплоемкости и степени кристалличности для образцов с деактивированной

технологической историей выше, чем у образцов, не прошедших переплавку, по причине того, что граничные условия плавки и кристаллизации различные.

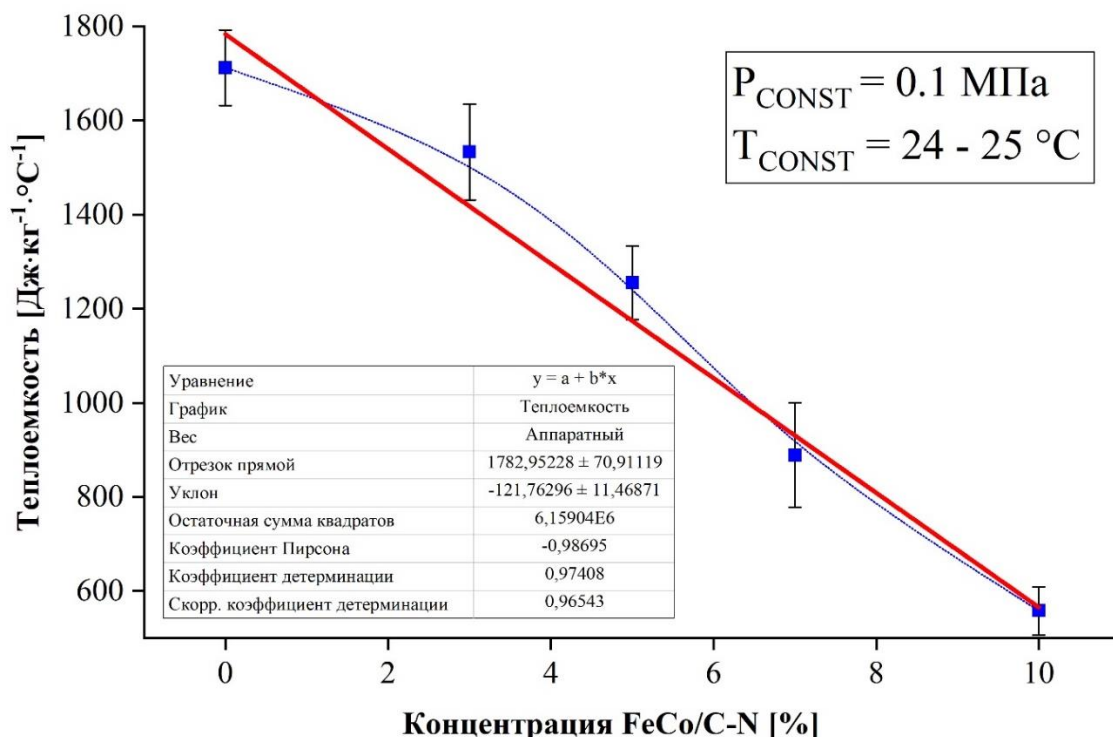


Рисунок 3.14 – Зависимость теплоемкости от концентрации наполнителя

Образцы, изученные после инъекционного литья без снятия предыстории, кристаллизовались в ограниченных условиях прогретой прессформы до 423 К и постоянного давления до 15 МПа. Вторичное же расплавление в камере ДСК анализатора проходило без давления и в иных температурных условиях. Вероятно отсутствие внешнего избыточного давления при вторичной плавке и кристаллизации привело к снижению межфазных напряжений и дислокаций, релаксации структуры композита, образованной давлением и тем самым произошло повышение степени кристалличности, а также энтальпии плавления.

С целью оценки скорости изменения (выравнивания) температуры в структуре полученных наноконпозиционных материалах при неравновесном тепловом процессе исследована температуропроводность. На рисунке 3.15 показана зависимость температуропроводности композитов от концентрации наполнителя. Температуропроводность композиционных материалов выше, чем у

незаполненного ПЭВД, причем с ростом концентрации металлосодержащего нанокompозита FeCo/C-N коэффициент температуропроводности α экспоненциально возрастает, что указывает на повышенный коэффициент диффузии в нанокompозитах по сравнению с исходным ПЭВД. Введение 10 мас.% FeCo/C-N в полиэтилен приводит к росту температуропроводности примерно на 15% по отношению к незаполненному ПЭВД. Таким образом, наполненные композиты обладают большим потенциалом температурной стабилизации за счет металлических наночастиц и, вероятно, их слоистой структуры и развитой поверхности.

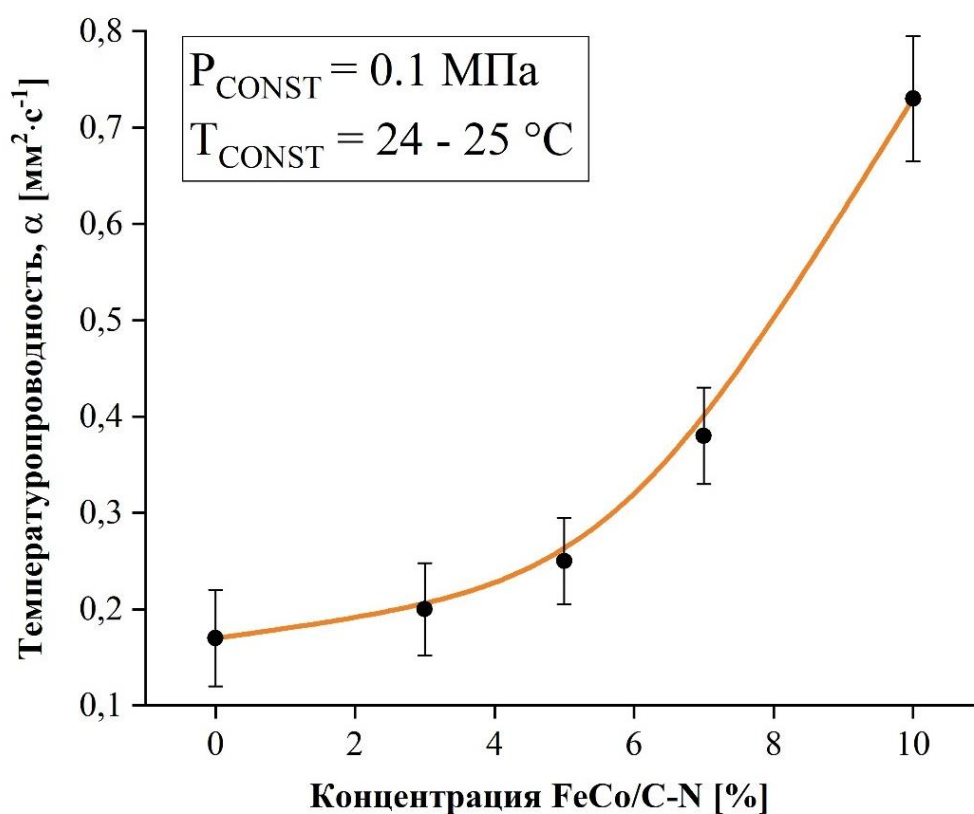


Рисунок 3.15 – Звисимость коэффициента температуропроводности от концентрации FeCo/C-N

Теплопроводность композитов на основе ПЭВД незначительно увеличивается с увеличением содержания наполнителя с 0,0030 Вт/см·К для незаполненного ПЭВД до 0,0041 Вт/см·К для композита с содержанием наночастиц - 10 масс.%, что означает, что полученные композиционные материалы обладают хорошими теплоизоляционными свойствами (рисунок 3.16).

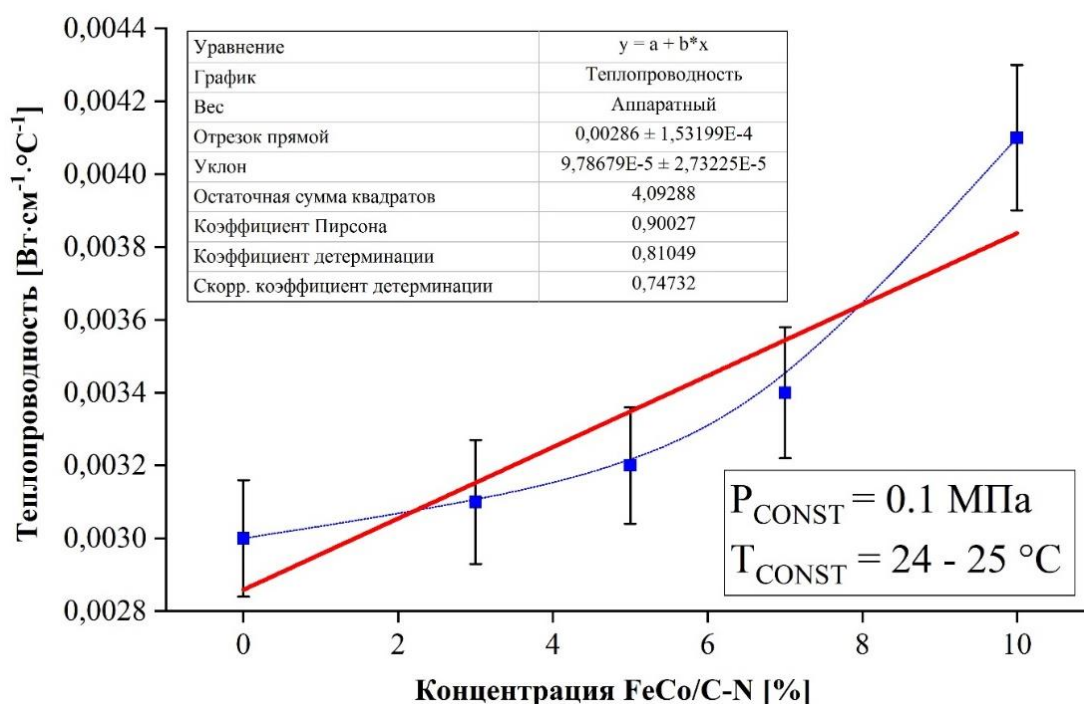


Рисунок 3.16 – Зависимость теплопроводности от концентрации FeCo/C-N

Термогравиметрический анализ образцов FeCo/C-N/ПЭВД (рисунок 3.17) показал, что температура начала разложения полимерной матрицы - 448 °С. В материале FeCo/C-N/ПЭВД температура начала термического разложения выше на ~10 °С. С увеличением концентрации наполнителя наблюдается незначительное снижение потери массы полимера до 2 об. %, что объясняется снижением массы полимера и ростом неорганической и термостабильной составляющей в материале.

Таблица 3.4 – Данные ДСК и ТГА анализа образцов FeCo/C-N/ПЭВД

Образец	$T_{н.р.}, \text{°С}$	$T_{к.р.}, \text{°С}$	$m (\%)$	$\Delta H_{пл}^T, \text{Дж/г}$	$\Delta H_{пл}^0, \text{Дж/г}$
ПЭВД	448	494	99	85,21	91,36
3% FeCo/C	458	498	98	71,35	87,86
5% FeCo/C-N	458	498	97	76,48	86,49
7% FeCo/C-N	458	498	95	78,49	90,82
10% FeCo/C-N	460	498	93	69,11	85,23

* T_{SD} – температура начала термодеструкции; T_{FD} – конец термодеструкции; m – потеря массы; $\Delta H_{пл}^T$ – энтальпия плавления (первичный нагрев); $\Delta H_{пл}^0$ – энтальпия плавления (вторичный нагрев).

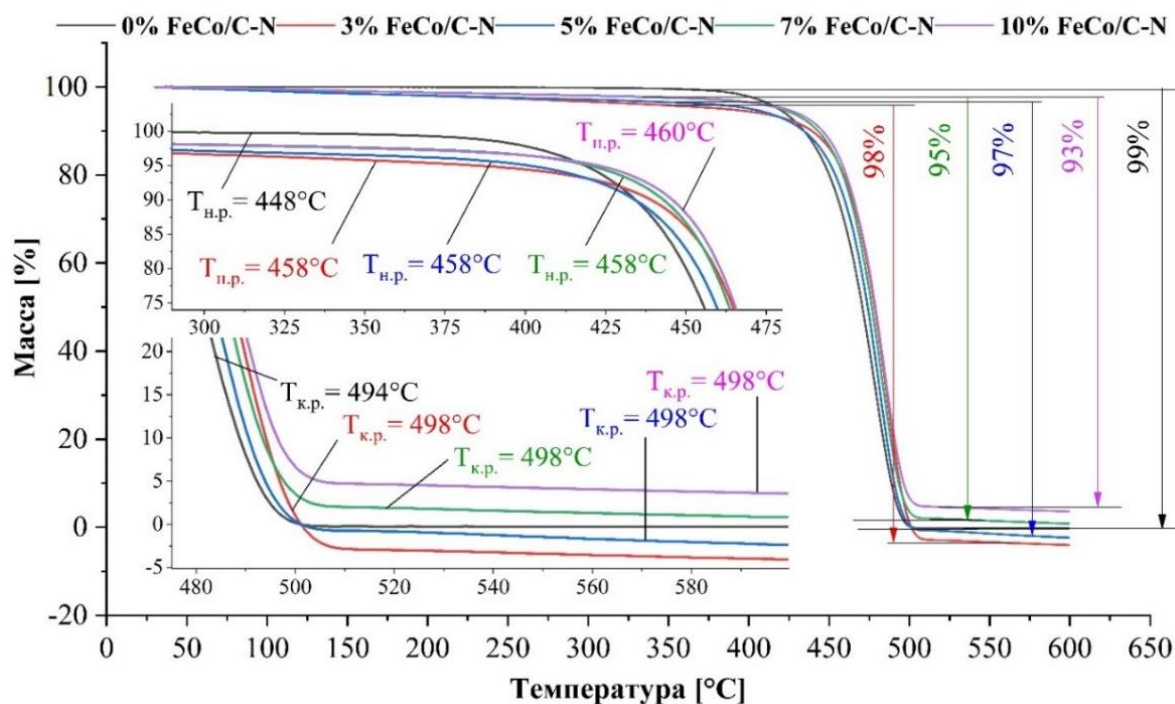


Рисунок 3.17 – Зависимость потери массы (кривые ТГА) от температуры для ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД

Для оценки изменений термостойкости композитов на основе FeCo/C-N по уравнению (2.6) рассчитан индекс термостойкости (HRI), представленный на рисунке 3.18.

$$T_{HRI} = 0.49 \cdot [T_5 + 0.6 \cdot (T_{30} - T_5)] \quad (2.6)$$

где, T_5 – температурная потеря массы на 5%, T_{30} – температурная потеря массы на 30%.

Термостойкость полученных композитов повышается с увеличением содержания FeCo/C-N с 237°C для незаполненного ПЭВД до 241 °C для композита, заполненного 10 масс.% FeCo/C-N. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение FeCo/C-N повышает термостойкость и термическую стабильность композитов. Известно, что высокодисперсный нанонаполнитель с углеродной матрицей работает как физическая контактная группа ограничения подвижности цепи полимера и приводит к образованию барьерного эффекта. Именно поэтому термостойкость полученных композитов выше, чем у исходного ПЭВД. Увеличение теплопроводности композитов также

коррелирует с увеличением термостойкости и термической стабильности композиционных образцов [157].

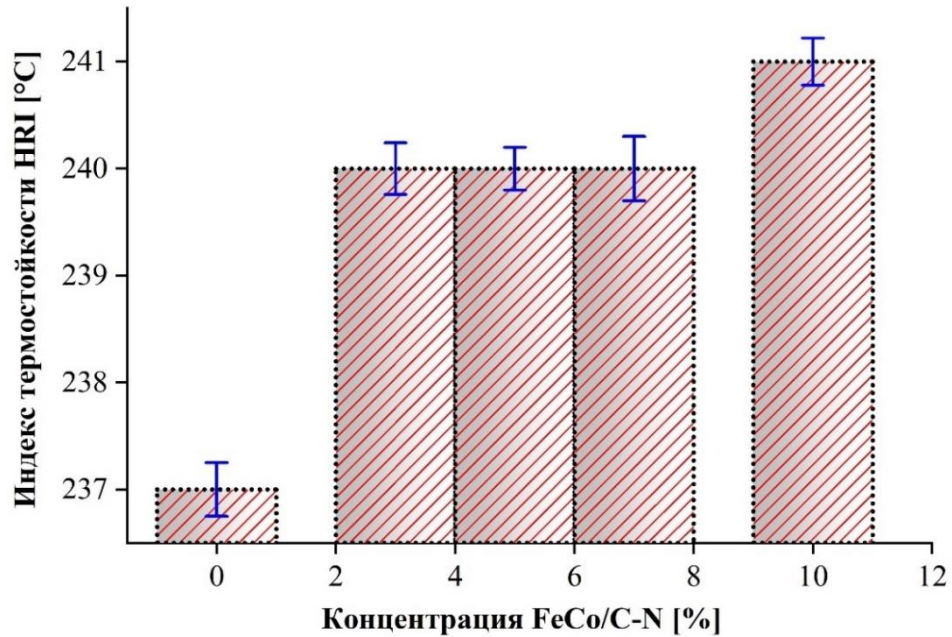


Рисунок 3.18 – Индекс термостойкости композитов

3.3.2. Термодинамические параметры композитов

Энтальпия плавления нанокompозитов (рисунок 3.19) снижается с увеличением концентрации наполнителя, индуцированное снижением степени кристалличности полимера с ростом наполнителя, что коррелирует с [158, 159].

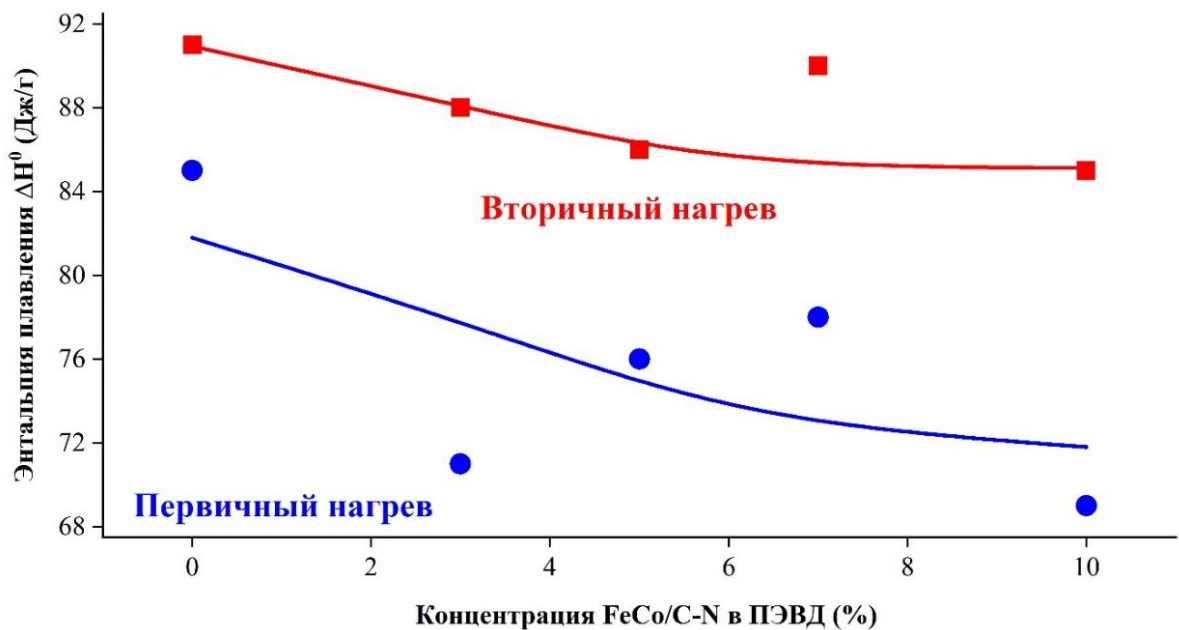


Рисунок 3.19 – Зависимость энтальпии плавления от концентрации FeCo/C-N

Энтропия плавления нанокompозитов (рисунок 3.20) во всем концентрационном диапазоне - положительная, что подтверждает плавление композитов, так как степень хаотичности и беспорядочности системы возрастает при переходе от организованного кристаллического твердого тела к дезорганизованной жидкофазной структуре [160].

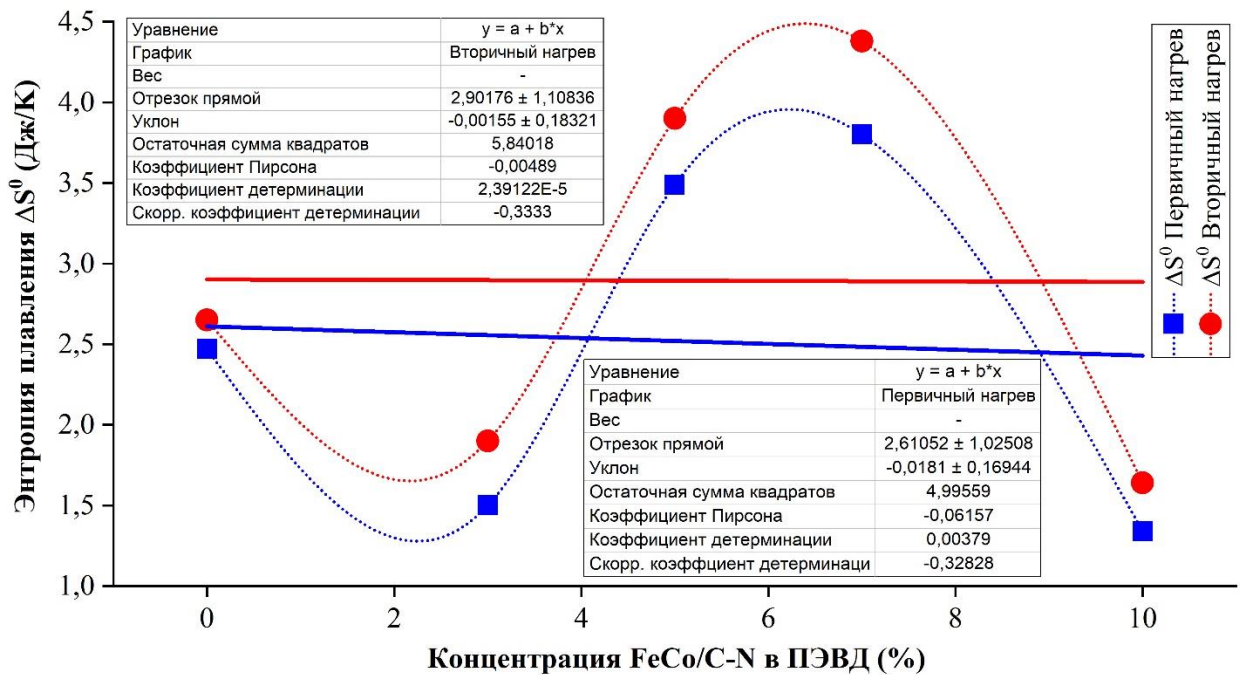


Рисунок 3.20 – Зависимость энтропии плавления от концентрации FeCo/C-N

Скачкообразный характер кривой энтропии от концентрации имеет нарастающий потенциал. Незначительный рост амплитуды кривой говорит о включении в интегральный диапазон энтропийного состояния системы, фактора кристаллического наполнителя со своей собственной энтропией $dS/$.

Энергия Гиббса показывает какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях. Рассчитанная энергия Гиббса имеет отрицательное значение (рисунок 3.21) во всем концентрационном диапазоне, что указывает на ход процесса под действием экзотермического фактора - протекания процесса плавления, что также

доказывает правильность проведенных расчетов. Энергия Гиббса полимерной матрицы композита с ростом температуры уменьшается, так как согласно уравнению $(dG/dT)_p = -S$, а энтропия - всегда положительна. Поэтому чем выше температура, тем ниже располагаются кривые G – состав [161]. Кривая энергии Гиббса находится в противофазе энтропии.

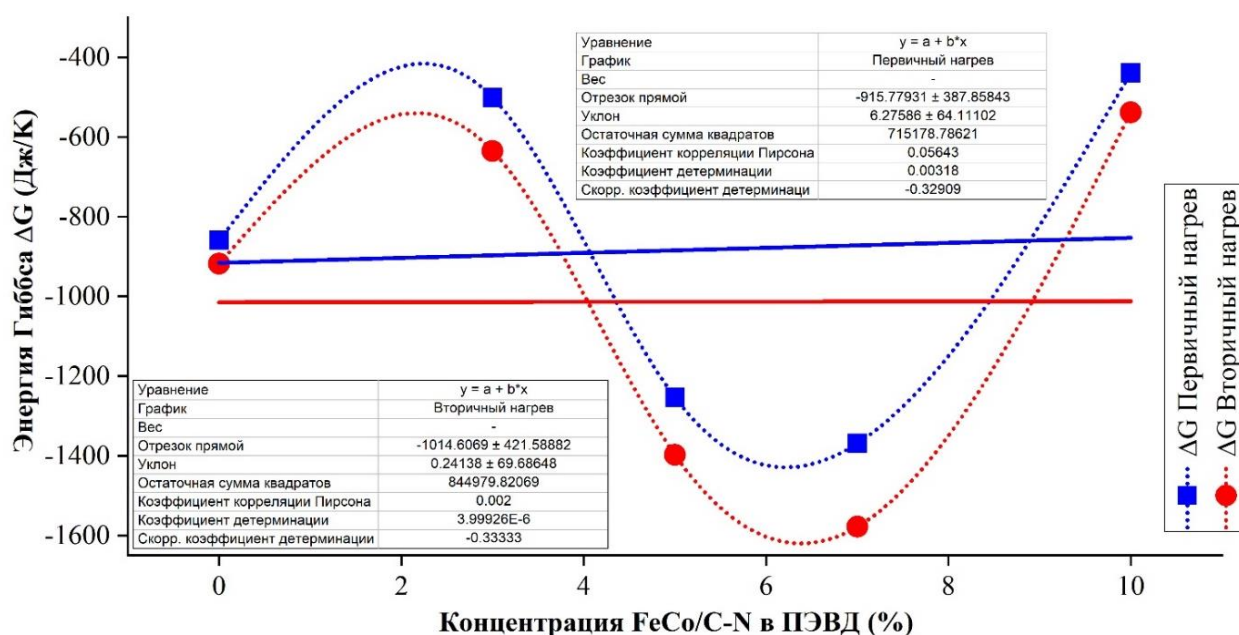


Рисунок 3.21 – Зависимость энергии Гиббса (плавления) от концентрации FeCo/C-N

3.4. Физико-механические свойства материалов FeCo/C-N/ПЭВД

Максимально длительным сопротивлением пластической деформации растяжения обладает исходный образец ПЭВД, что связано с отсутствием локальных областей концентрации напряжений в материале. Модуль упругости ПЭВД достигает 120 МПа (рисунки 3.22 и 3.24).

Образцы наноматериала с наполнителем FeCo/C-N показали более высокую устойчивость к разрывной деформирующей силе по сравнению с наполнителями FeCoPolyAAm. Так, образец материала с минимальной концентрацией наполнителя FeCo/C-N 3 масс. % оказывает наибольшее сопротивление разрыву (модуль упругости 100 МПа) и показал максимальный модуль упругости по сравнению с другими образцами на основе FeCo/C-N в матрице ПЭВД.

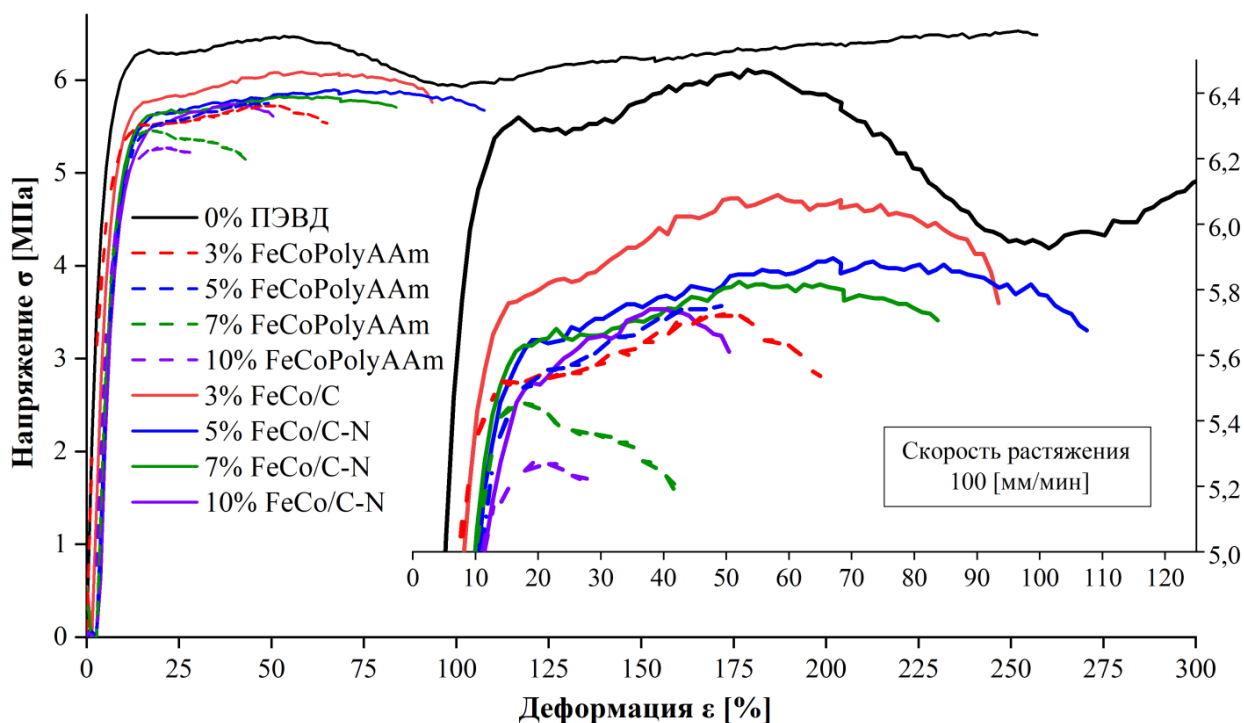


Рисунок 3.22 – Кривые напряжение-деформация для ПЭВД и наноматериалов с различным содержанием FeCo/C-N

Наиболее низкие характеристики модуля упругости (43 МПа) продемонстрировал образец с максимальной концентрацией наполнителя FeCo/C-N - 10 масс. % в связи с формированием локальных распределенных напряжений в материале, образованием дополнительных плоскостей скольжения сегментов макромолекул ПЭВД и потери прочности шивки (рисунок 3.23). Соответственно с ростом концентрации наполнителя эластичность (упругость) композитов увеличивается, причем более интенсивно это происходит при наполнении ПЭВД наночастицами FeCo/C-N.

Образцы с наполнителем FeCoPolyAAm обладают меньшим пределом прочности на разрыв, при максимальном наполнении - 5.3 МПа, по сравнению с композитами, наполненными FeCo/C-N, где предел прочности при максимальном наполнении достигает 5.75 МПа, что обусловлено наноразмерным эффектом – наполнитель большей дисперсности создает множественные концентрации напряжений в структуре ПЭВД меньшего порядка.

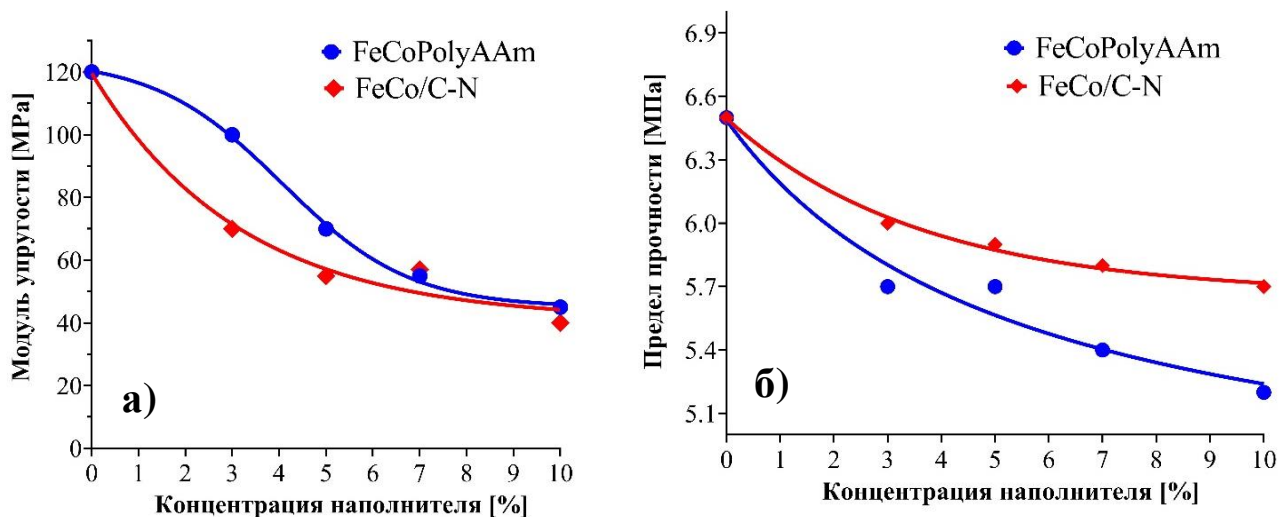


Рисунок 3.23 – Зависимость модуля упругости (а) и предела прочности при растяжении (б) наноматериалов от содержания наполнителя в ПЭВД матрице. Более высокий модуль упругости у композитов, наполненных FeCoPolyAAm, в диапазоне 110 МПа объясняется также размерным эффектом и бикомпонентной полимер-полимерной микроструктурой композита. Относительное удлинение – как показатель потенциала материала к пластической деформации, для полученных композитов с ростом концентрации наполнителя закономерно снижается (рисунок 3.24).

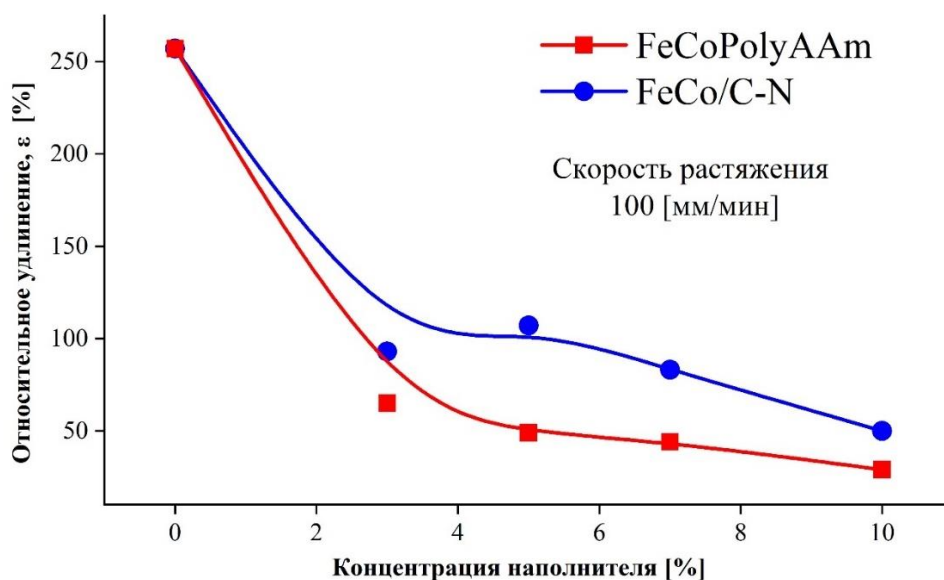


Рисунок 3.24 – Зависимость относительного удлинения от содержания наполнителя в ПЭВД матрице

Однако при максимальной концентрации (до 10 масс.%) композиты наполненные FeCoPolyAAm демонстрируют меньшее относительное удлинение (до 25%) чем

FeCo/C-N (до 57%), что обусловлено их полимер-полимерной конфигурацией создающей дополнительные плоскости скольжения и микроструктурой с областями значительных макро-разрывов молекул полимера из-за значительного (до 250 мкм) размера инкапсулированных частиц FeCoPolyAAm. Именно эти особенности позволили выделить улучшенные трибологические свойства у композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД.

3.5. Трибологические свойства материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД

При добавлении в ПЭВД наночастиц коэффициент трения заметно снижается, при этом наблюдается нестабильность его значений в процессе фрикционного взаимодействия, что может быть обусловлено возникновением процессов, приводящих к формированию металлических антифрикционных пленок на поверхности трения или разрушение композиционного материала (рисунок 3.25).

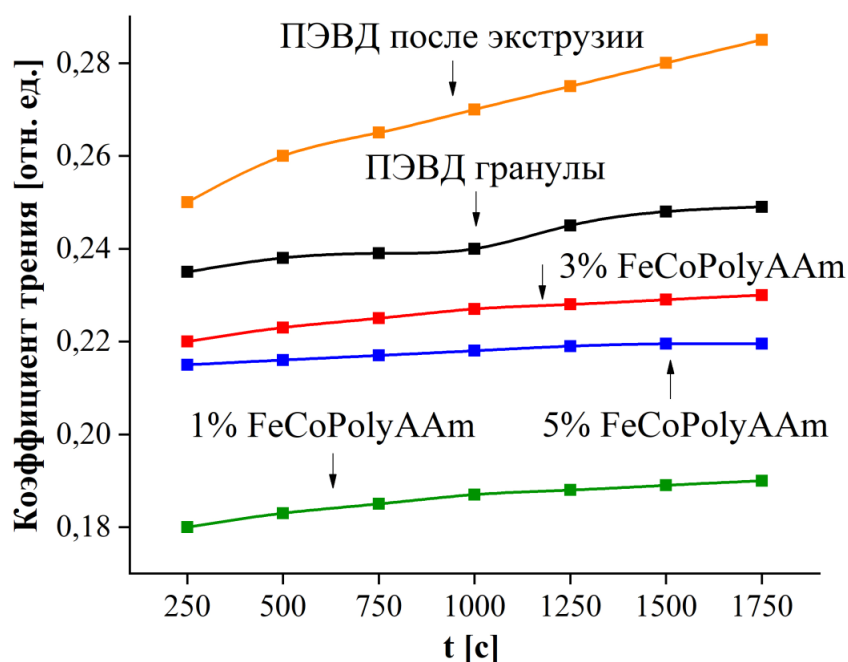


Рисунок 3.25 – Изменение коэффициента трения от времени для FeCoPolyAAm/ПЭВД

Оптимальной концентрацией наполнителя в составе композиционного материала FeCoPolyAAm/ПЭВД, при которой наблюдается снижение коэффициента трения с 0,27 до 0,18, являются концентрации – 1 и 2 масс. %.

Увеличение концентрации наполнителя до 3 и 5 масс.% приводит, напротив, к значительному изнашиванию образца и увеличению коэффициента трения до 0,23. В процессе трения визуально наблюдается сильное разрушение материала и образование продуктов износа в виде стружки.

Результаты трибологических испытаний образцов FeCoPolyAAm/ПЭВД обнаруживают также различия в противоизносных свойствах композиционного материала в зависимости от концентрации наполнителя (рисунок 3.26).

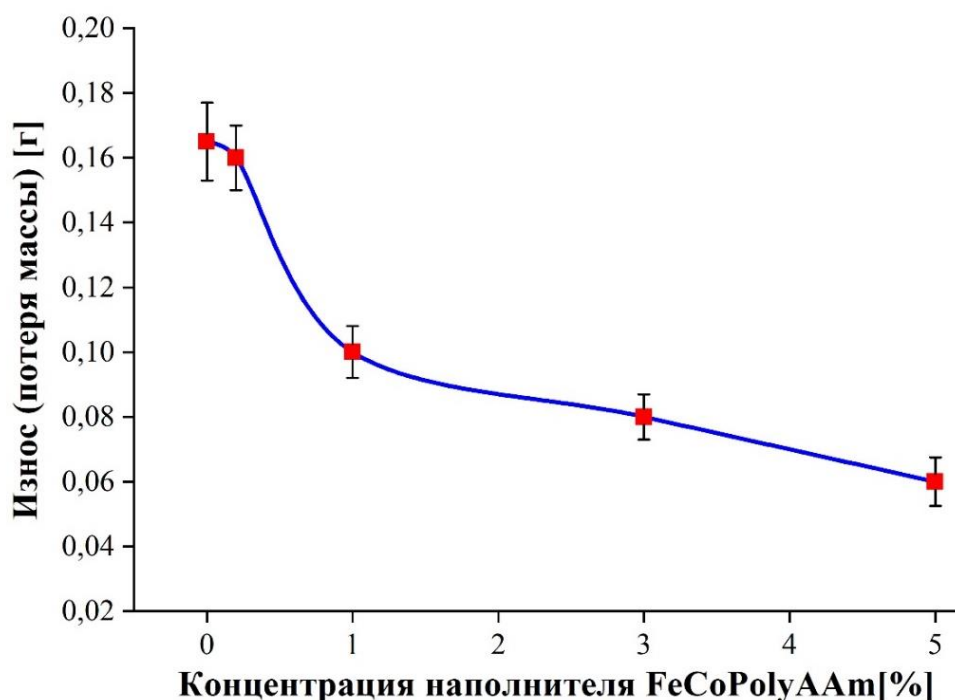


Рисунок 3.26 – Зависимость износа (потеря массы) от концентрации наполнителя

Добавление в полиэтилен частиц FeCoPolyAAm с концентрацией 1 масс. % способствует уменьшению износа пары трения в 2,5 раза в сравнении с износом при трении ПЭВД (рисунок 3.26), что коррелирует с результатами антифрикционных испытаний. Добавление 3 и 5 масс.% частиц FeCoPolyAAm в ПЭВД приводит к увеличению износа трибосопряженных материалов, что вызвано увеличением пористости структуры и уменьшением его прочности.

Из результатов оптической микроскопии поверхности после трения видно, что в зоне трения наблюдаются значительные неровности в виде «пузырьков» воздуха. Появление таких дефектов на поверхности трения обусловлено

пористостью и неоднородностью структуры композиционного материала, а также возможным схватыванием материала при увеличении температуры в зоне трения (рисунок 3.27).

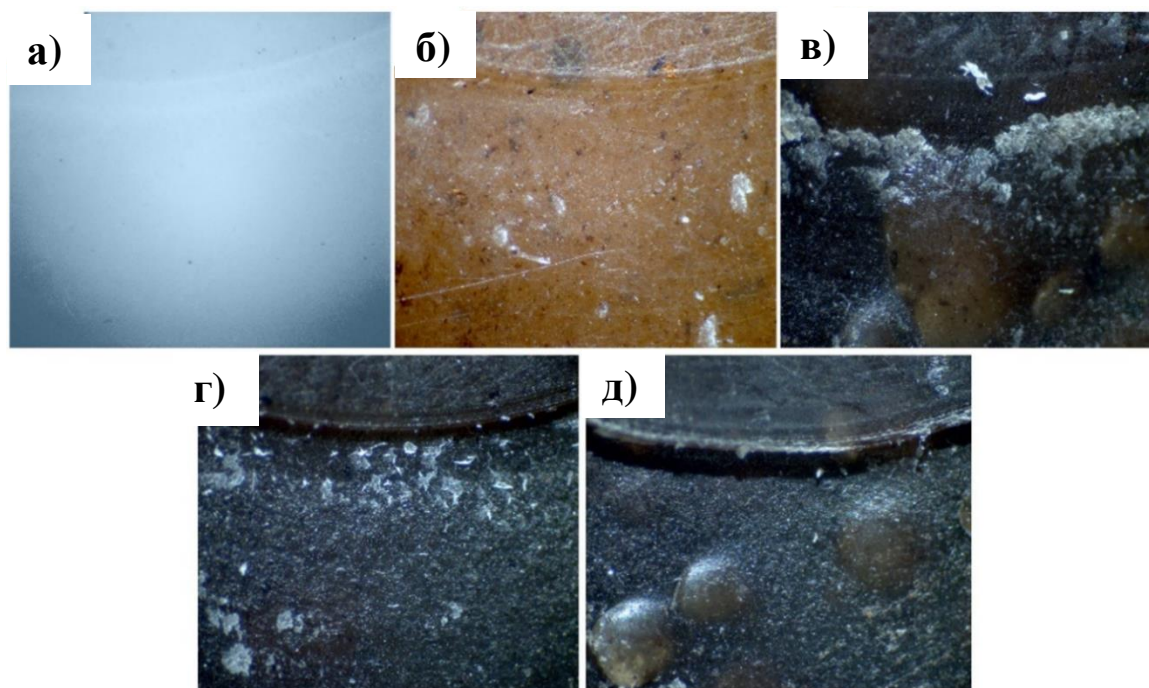


Рисунок 3.27 – Снимки оптической микроскопии поверхности после трения: а – ПЭВД гранулы, б – ПЭВД (переработка в экструдере), в – ПЭВД + 1% FeCoPolyAAm, г – ПЭВД + 3% FeCoPolyAAm, д – ПЭВД + 5% FeCoPolyAAm

3.6. Динамический механический анализ материалов

Измерения динамических механических свойств образцов проводились в диапазоне температур от -170 до 150 °C на частотах 1, 2 и 10 Гц (рисунки 3.28-3.24, рисунки 9П-13П Приложения). Детальный анализ композитов проводился для частоты 1 Гц, как входной и наиболее распространенной частоты динамического нагружения. Динамический модуль упругости композитов (модуль накопления) E' превышает модуль упругости ненаполненного полиэтилена в широком диапазоне температур (рисунок 3.28 и 3.30). Обнаружено, что нанонаполнитель FeCo/C-N влияет на динамический модуль упругости E' матрицы ПЭВД в большей степени, чем FeCoPolyAAm. Динамический модуль упругости является действительной частью комплексного модуля упругости и

равенотншению составляющей напряжения, совпадающей по фазе с деформацией, к величине этой деформации. Установлено, что увеличение содержания наполнителя сопровождается увеличением динамического модуля упругости материала в интервале температур от -150 до 50 °С. Таким образом, при $0-100$ °С для образца с максимальной концентрацией наполнителя FeCo/C-N 10 масс.% модуль упругости (накопления) E' увеличивается на 7% по сравнению с полимером без наполнителя, а при максимальной концентрации наполнителя FeCoPolyAAm 10 масс.% модуль накопления увеличивается на 3 %.

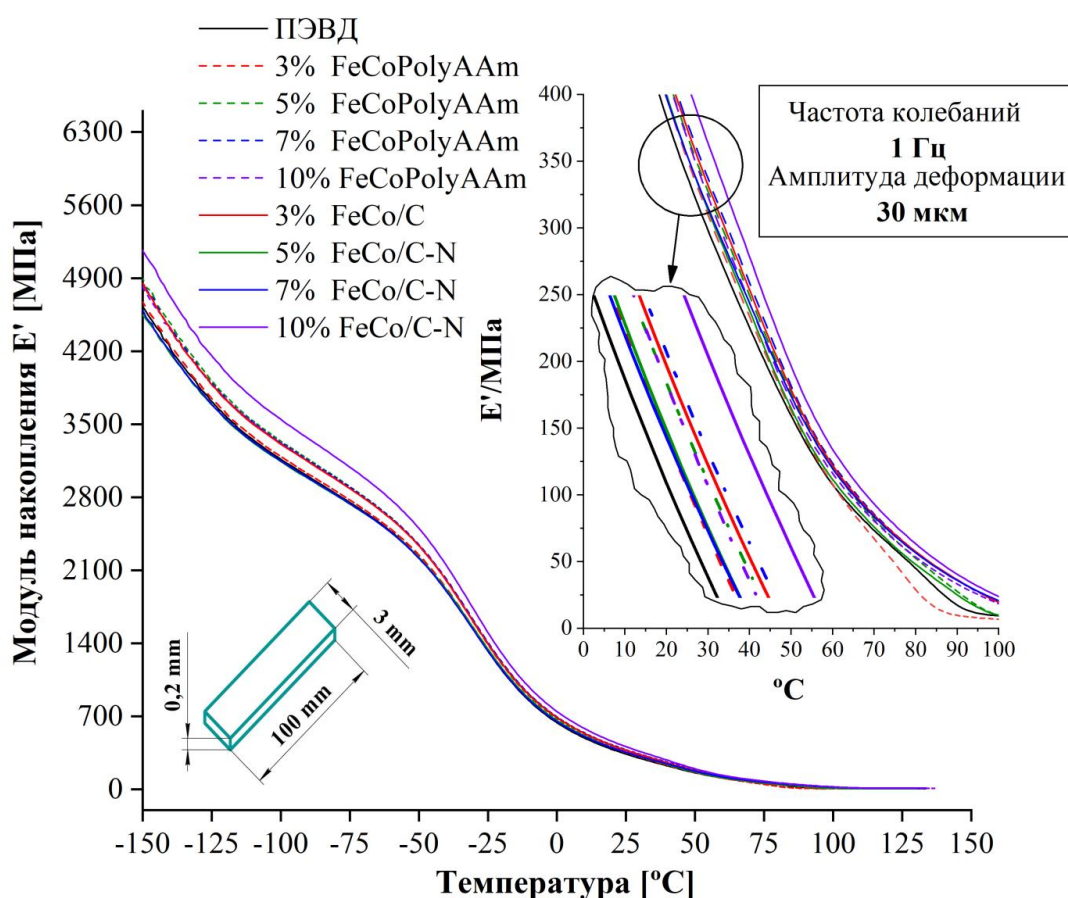


Рисунок 3.28 – Температурные зависимости модуля накопления на частоте 1 Гц для пленочных образцов в диапазоне $-150...150$ °С:

ПЭВД и FeCoPolyAAm/ПЭВД, FeCo/C-N/ПЭВД

Такое поведение упругих динамических механических свойств свидетельствует о повышенном уровне межмолекулярных взаимодействий между молекулой полимера и поверхностью нанонаполнителя FeCo/C-N. При повышении температуры введение наполнителей приводит к выравниванию

модуля упругости для всего концентрационного диапазона (рисунок 3.29), что связано с тепловыми переходами в матрице. Добавление наполнителей не оказывает существенного влияния на температуры перехода.

Модуль потерь E'' представляет собой отношение составляющей напряжения, отличающейся по фазе на $\pi/2$ от деформации, к величине этой деформации и характеризует часть энергии упругих колебаний, которая превращается в тепло за один период колебаний. Когда сдвиг фаз между напряжением и деформацией становится наибольшим, E'' проходит через максимум.

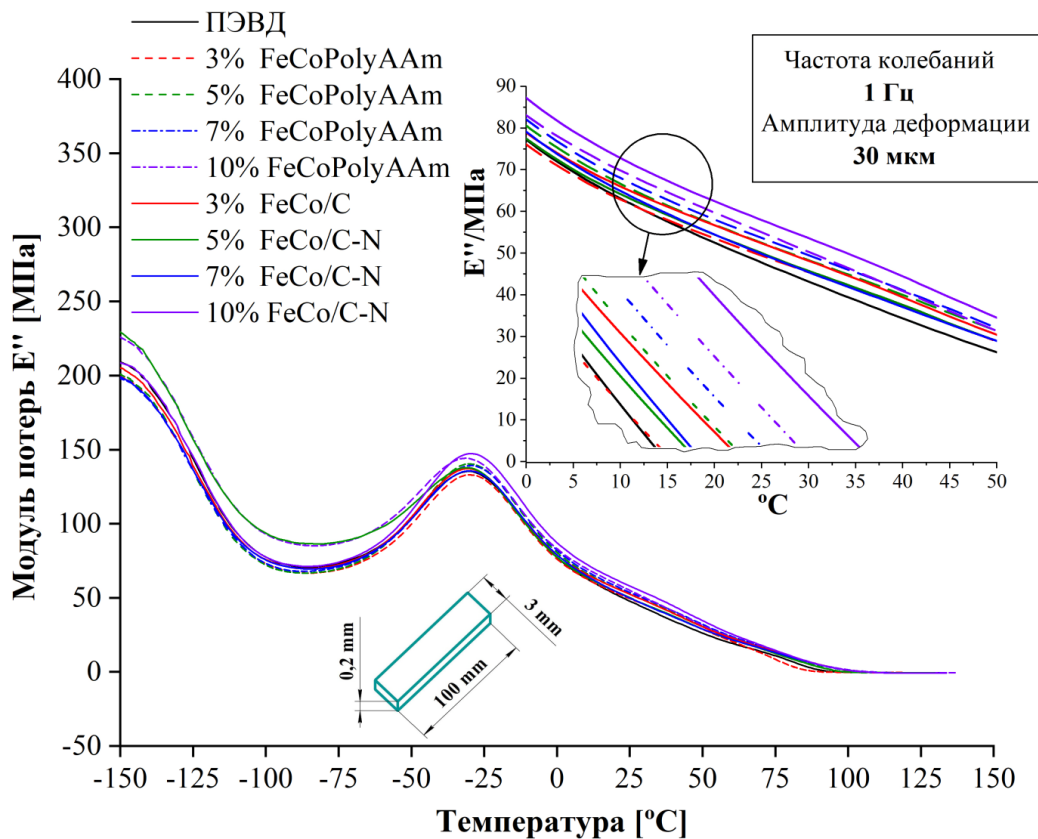


Рисунок 3.29 – Температурные зависимости модуля потерь на частоте 1 Гц для пленочных образцов в диапазоне $-150... 150$ °C:

ПЭВД и материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД, FeCo/C-N/ПЭВД

Таким образом, E'' характеризует диссипацию энергии колебаний в виде тепла в вязкоупругом композите. Модуль потерь имеет максимум в отрицательном поле, в диапазоне от -150 до -50 °C - для образцов 5% FeCo/C-N/ПЭВД, 10%

FeCoPolyAAm и от -50 до 75 °С - для образца 10% FeCo/C-N/ПЭВД (рисунок 3.29).

При изотермических условиях ($T_{\text{CONST}} = 25^{\circ}\text{C}$, рисунок 3.30) с повышением концентрации, модуль накопления и модуль потерь возрастает для каждого наполнителя, однако наблюдается картина, полученная при статическом анализе модуля Юнга, Наполнитель на основе FeCo/C-N демонстрирует более интенсивный прирост значений модуля упругости, что говорит о снижении динамической эластичности, однако рост E'' до 60 МПа для 10 масс. % FeCo/C-N указывает на повышение демпфирующей способности композита в заданных граничных условиях.

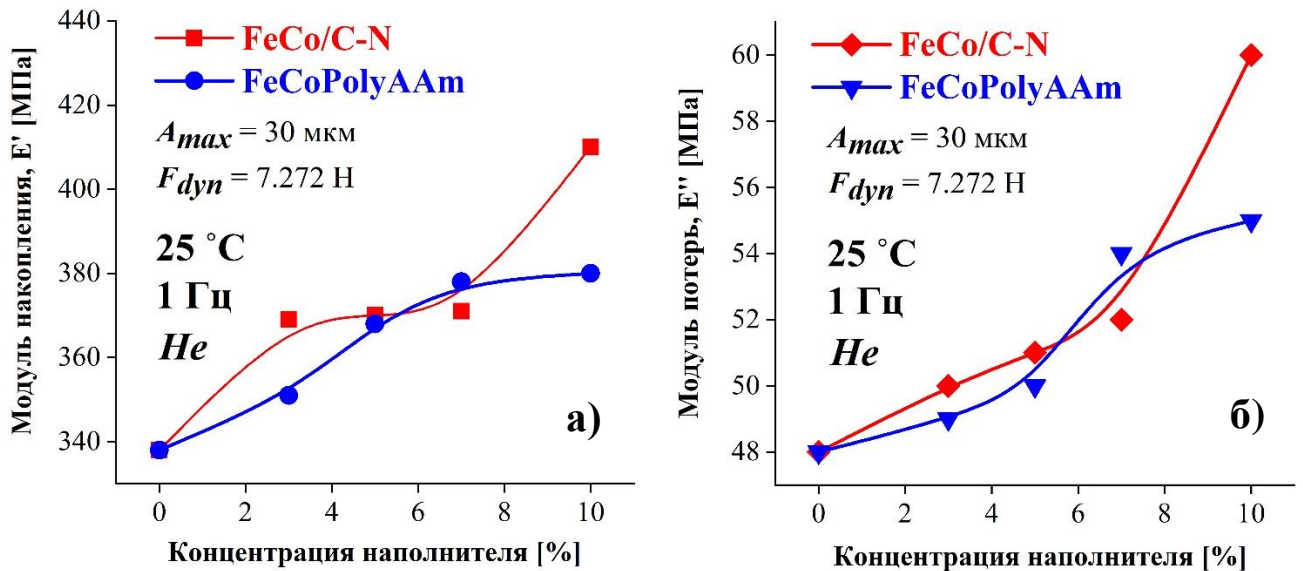


Рисунок 3.30 – Зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) от концентрации FeCo/C-N

Характерным и важным параметром при динамических механических исследованиях является коэффициент механических потерь $\tan \delta$ (рисунок 3.32), который определяется из соотношения (3.1):

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.1)$$

где E' – модуль накопления деформации, E'' – модуль потерь деформации, δ – фазовый сдвиг между приложенной синусоидальной силой и деформацией.

Наименьшим вибропоглощением в полном и рабочем диапазоне температур (-150 ... 150 °С) обладает образец ПЭВД. Максимальное демпфирование обеспечивает образец 10% FeCoPolyAAm/ПЭВД в диапазоне температур от 0 до 130 °С, что, возможно, связано с высоким содержанием органического компонента в образце и полимер-полимерной микроструктурой.

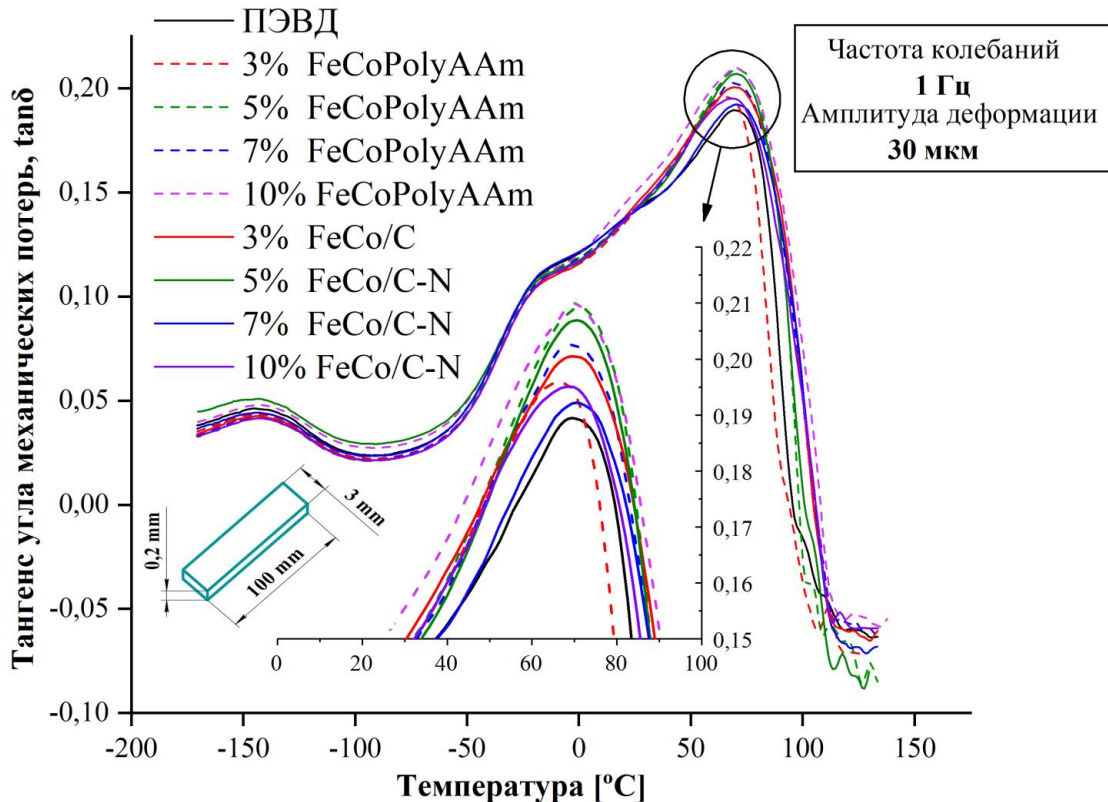


Рисунок 3.31 – Температурные зависимости тангенса угла потерь на частоте 1 Гц для пленочных образцов в интервале температур -150...150 °С:

ПЭВД и FeCoPolyAAm/ПЭВД, FeCo/C-N/ПЭВД

Согласно данным рисунка 3.31 можно сделать вывод, что максимальная площадь эффективного поглощения вибрации, усредненная в полном диапазоне рабочих температур (-150...+130 °С), показана для образца 5% FeCo/C-N/ПЭВД.

В изотермических условиях (рисунок 3.32) тангенс угла механических потерь, как коэффициент демпфирования незначительно отличается от исходного ПЭВД, а угол наклона кривой относительно горизонта для FeCoPolyAAm больше, чем для FeCo/C-N, что указывает на более эффективное демпфирование

композитом, наполненным металлосодержащим полиакриламидным комплексом, при температурах вблизи 25 °С.

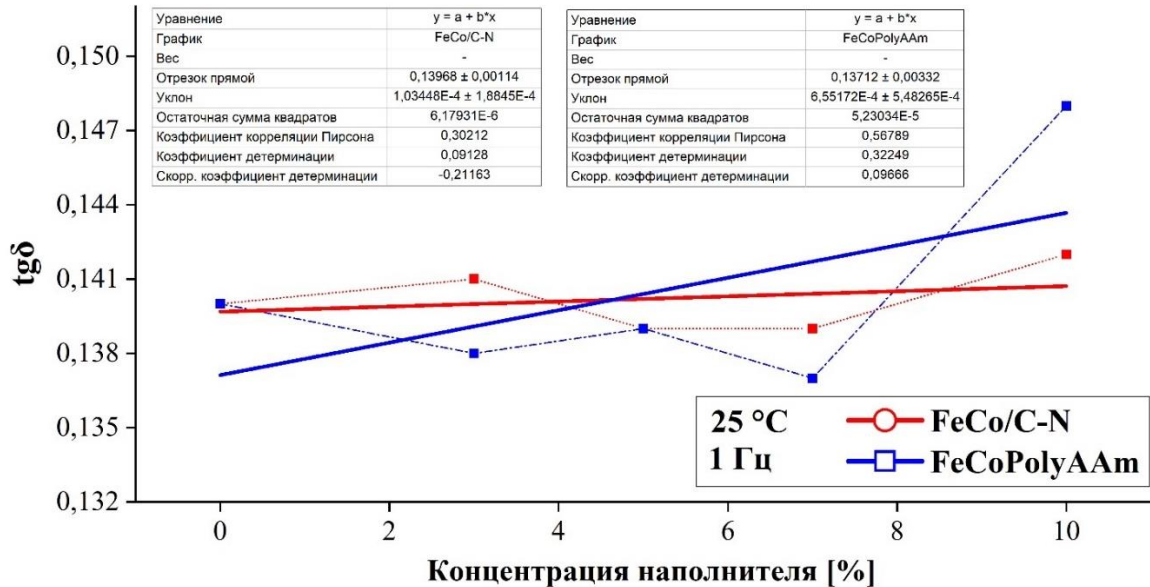


Рисунок 3.32 – Зависимость тангенса угла механических потерь от концентрации наполнителя ($A_{max} = 30$ мкм, $F_{dyn} = 7,272$ Н, в токе He)

3.7. Магнитные свойства материалов

При исследовании магнитных свойств образцов показано (рисунок 3.33), что образец FeCoPolyAAm не проявляет магнитных свойств, на что указывают несформированные «шумные» петли гистерезиса.

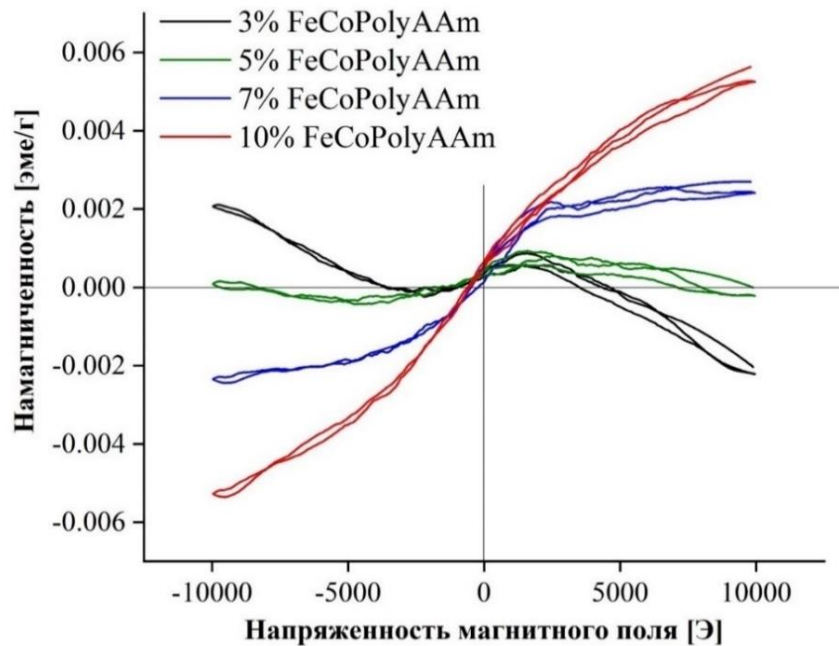


Рисунок 3.33 – Петли гистерезиса образца FeCoPolyAAm

При сравнительном анализе монометаллических систем Fe/C-N и Co/C-N с полученными наночастицами FeCo/C-N видно (таблица 3.5), что биметаллические наночастицы показывают усредненные магнитные характеристики: намагниченность насыщения M_s для FeCo/C-N составляет 10 эме/г, остаточная намагниченность M_r – 1,5 эме/г и коэрцитивная сила H_c – 120 Э (рисунок 3.34).

Таблица 3.5 – Магнитные свойства нанокompозитов

Образец	M_s , эме/г	M_r , эме/г	H_c , Э	$T_{\text{Кюри}}$, °C
Fe/C-N	40	14	600	760
Co/C-N	0,1	2	70	1121
FeCo/C-N	10	1.5	120	800-950

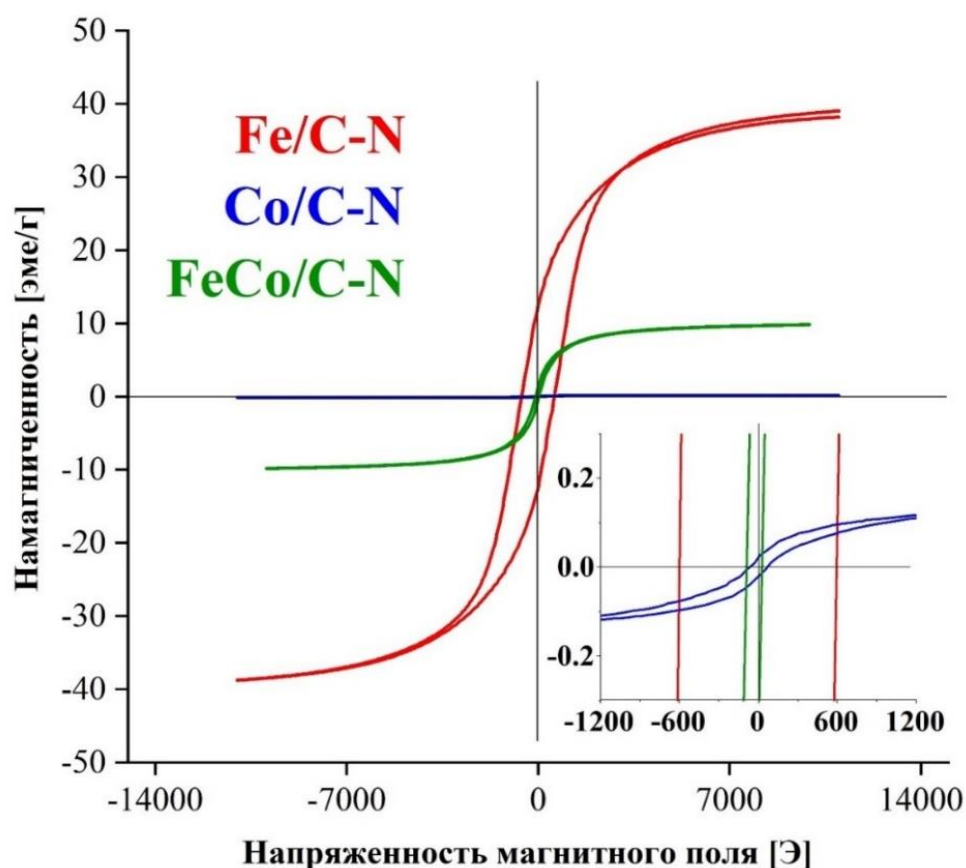


Рисунок 3.34 – Петли гистерезиса для FeCo/C-N и Fe/C-N, Co/C-N, измеренные при 300 К в магнитном поле 15000 Э

С увеличением концентрации наночастиц FeCo/C-N в ПЭВД матрице возрастают значения основных показателей ферромагнитного поведения композитов.

Образец с наполнением 3 масс.% FeCo/C-N (рисунки 3.35, 3.36 и 3.37) демонстрирует минимальную коэрцитивную силу 90 Э, остаточную намагниченность 0.010 эме/г, намагниченность насыщения 0.06 эме/г. С ростом концентрации FeCo/C-N до 5 масс.% коэрцитивная сила возрастает наиболее интенсивно до 110 Э, тогда как остальные параметры сохраняют стабильную динамику роста - остаточная намагниченность до 0.014 эме/г, намагниченность насыщения до 0,09 эме/г. С ростом концентрации FeCo/C-N до 7 масс.% коэрцитивная сила возрастает до 114 Э и достигает своего максимума, при этом остальные параметры сохраняют более стабильную динамику роста - остаточная намагниченность увеличивается до 0,040 эме/г, а намагниченность насыщения до 0,2 эме/г.

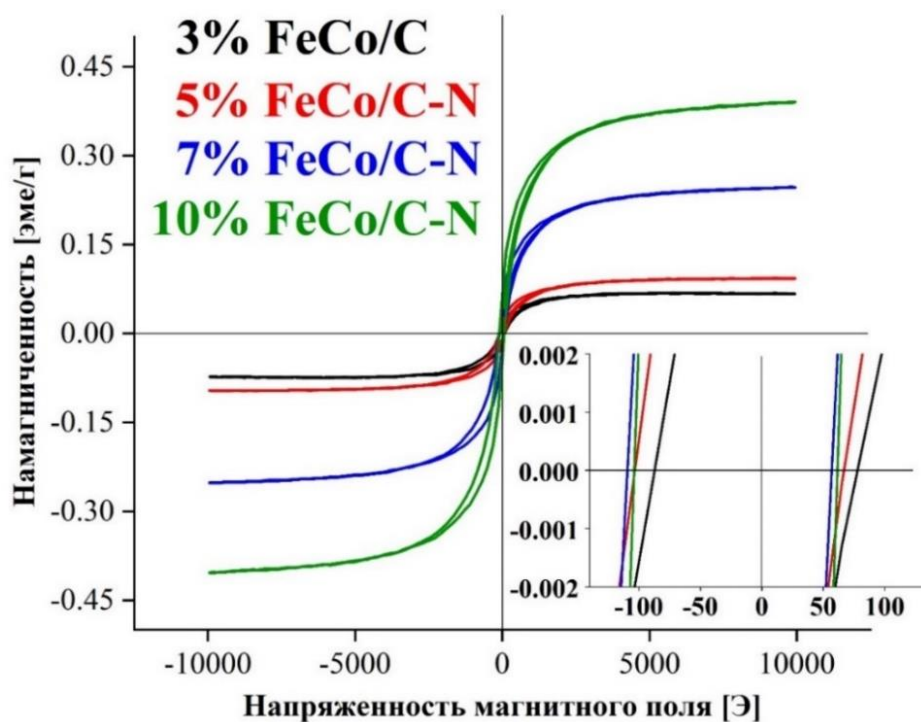


Рисунок 3.35 – Петли гистерезиса для FeCo/C-N/ПЭВД, измеренные при 300 К в магнитном поле 15000 Э

Вероятно, достижение пика коэрцитивной силы при концентрации 7 масс.% FeCo/C-N связано с оптимальной концентрацией компонентов в материале, при которой возможно максимальное количество нескомпенсированных магнитных моментов атомов системы FeCo/C-N в исследуемом концентрационном диапазоне. Достижение максимальной концентрации наполнителя 10 масс.% также не

приводит к значительному росту коэрцитивной силы. Так, видно, что она колеблется в пределах ошибки и составляет 110 ± 2 Э, тогда как остаточная намагниченность возрастает до 0,06 эме/г и намагниченность насыщения достигает своего максимума для полученных композитов – 0,4 эме/г (рисунки 3.35, 3.36 и 3.37).

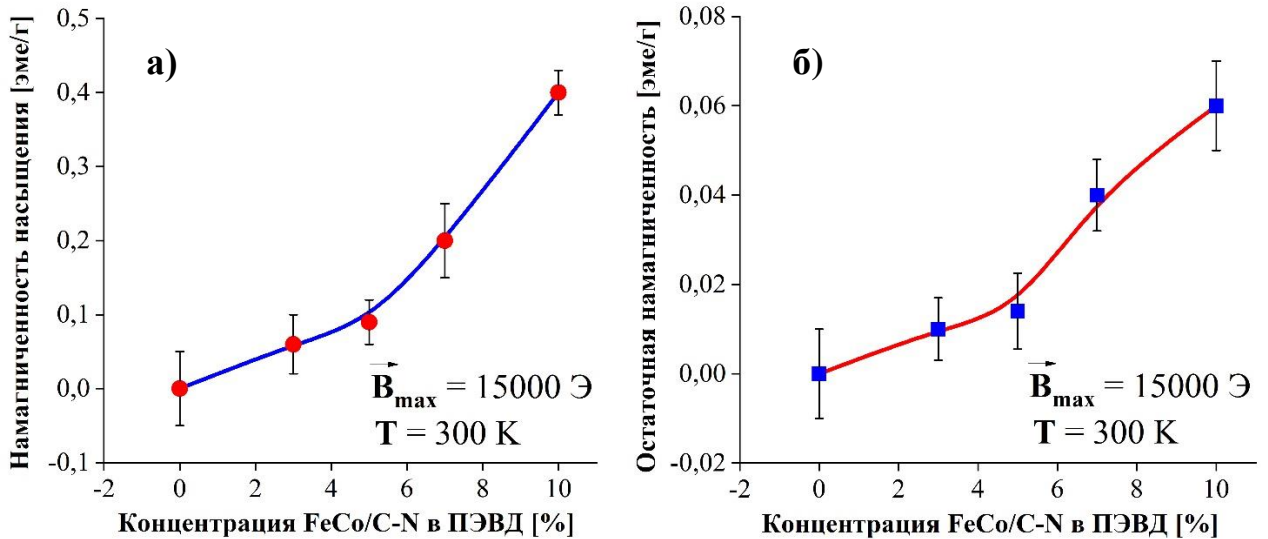


Рисунок 3.36 – Зависимость намагниченности насыщения от концентрации наполнителя FeCo/C-N (а), зависимость остаточной намагниченности от концентрации наполнителя FeCo/C-N (б)

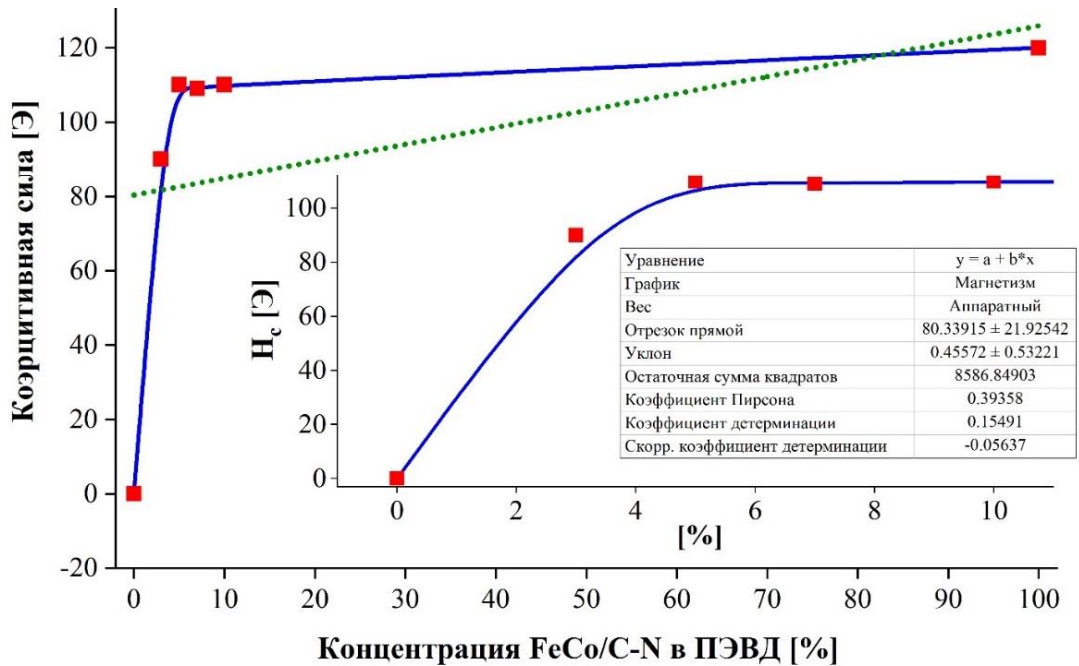


Рисунок 3.37 – Зависимость коэрцитивной силы от концентрации наполнителя FeCo/C-N

Установлено, что форму кривых гистерезиса для полученных композитов определяет наполнитель FeCo/C-N. Анализ характера и формы кривых наполнителя FeCo/C-N, показал, что магнитный гистерезис, полученный вибрационной магнитометрией образца FeCo/C-N соответствует 2 типам магнетизма, а именно ферромагнетизму с незначительным проявлением суперпарамагнетизма, на что указывает предельно узкая петля гистерезиса, повышенная намагниченность насыщения и предельно близкие к нулю значения остаточной намагниченности.

Как известно, ферромагнетизм является характерным свойством систем на основе Fe и Co, однако, суперпарамагнетизм является приобретенным и характерен для наночастиц с критическим размером от 1 до 40 нм. Суперпарамагнитное состояние, вероятно, вызвано тепловыми флуктуациями, приводящими к множественным хаотическим вращениям магнитных моментов отдельных однодоменных частиц Fe, что также коррелирует с данными карт распределения элементов на основе ПЭМ.

3.8. Реологические свойства суспензий FeCo/C-N/ПАО

Зависимость вязкости суспензии наночастиц от скорости сдвига (рисунок 3.38) показала, что при скорости сдвига от 0 до 50 c^{-1} суспензия с 10 масс. % наночастиц демонстрирует максимальную вязкость, а при скорости более 50 c^{-1} – максимум динамической вязкости суспензии наблюдается для 20-30 масс. % содержания наночастиц. Таким образом, суспензия до $50 \pm 10 \text{ c}^{-1}$ демонстрирует неньютоновский отклик и является псевдопластичной, где вязкость нелинейно зависит от величины приложенного сдвига. Однако, после этого предела поведение системы переходит в линейное состояние, соответствующее нормальной ньютоновской жидкости. Известно, что наблюдаемое псевдопластичное поведение системы при малых скоростях сдвига обусловлено, тем, что молекулы переплетены друг с другом, тогда как с ростом скорости сдвига молекулы разъединяются, уменьшая вязкость системы. При помещении таких

суспензий в магнитное поле системы проявляют ярко выраженные вязкопластичные свойства.

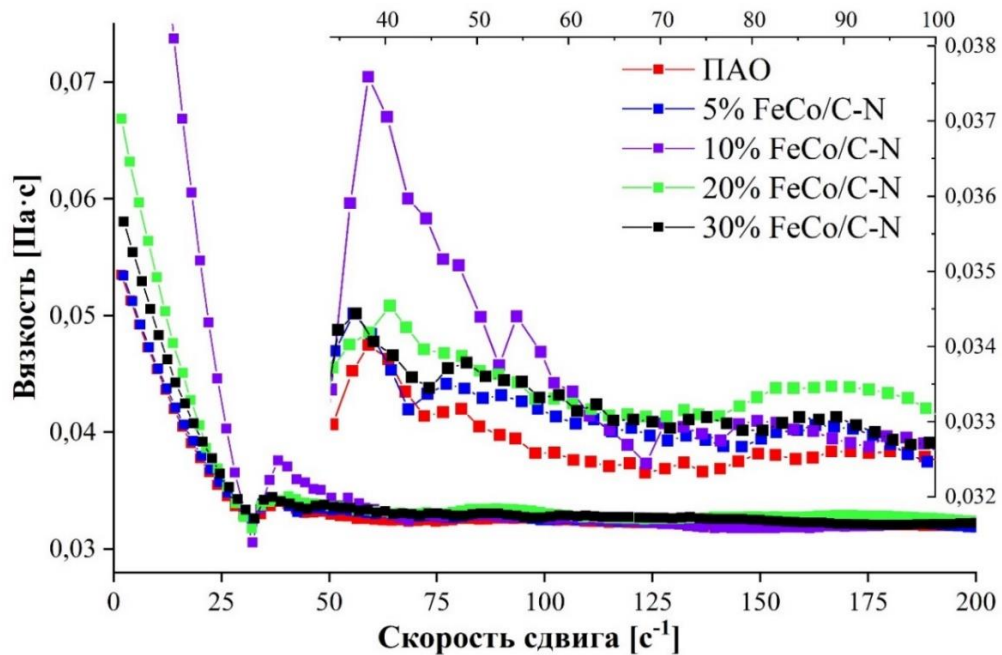


Рисунок 3.38 – Реологические кривые для суспензий нанокompозитов (измерение при 25 °C)

Модуль накопления совпадает по фазе с деформацией и отвечает за накопление упругой энергии в подвеске при периодической деформации, а модуль потерь связан с диссипацией энергии в материале в виде тепла во внешнюю среду. Во всех контрольных группах (от 0 до 30 масс.%) модуль потерь (G'') превышает накопительный модуль (G') во всем диапазоне амплитуд напряжения 0-100 Па, что подтверждает факт преобладания вязких свойств суспензии над упругими.

Анализ зависимости модуля накопления от частоты (рисунок 3.39) показал, что равномерно распределенный в объеме нанокompозит не приводит к изменению модуля накопления ПАО, что также подтверждается линейным поведением кривых и их значений.

Появление шума свидетельствует о наличии анизометрических частиц или анизометрических агрегатов, которые резко увеличивают или уменьшают вязкость. Однако, картина изменения модуля потерь менее линейна, чем для модуля накопления, и наполнитель способствует внутренней диссипации, создавая анизотропные плоскости скольжения в жидкости (рисунок 3.40).

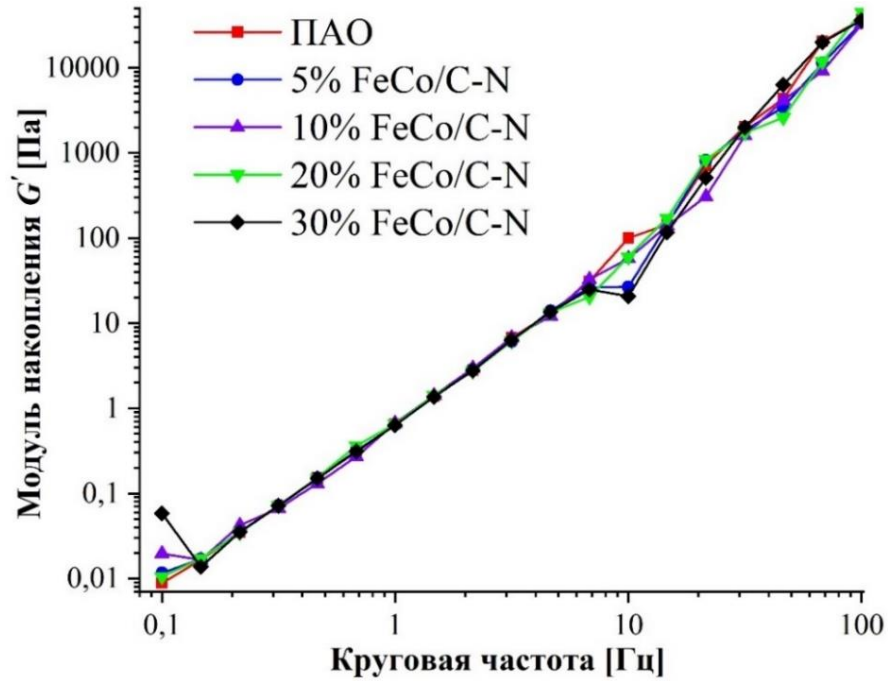


Рисунок 3.39 – Кривые модуля накопления для суспензий на основе FeCo/C-N в среде ПАО при 25 °C

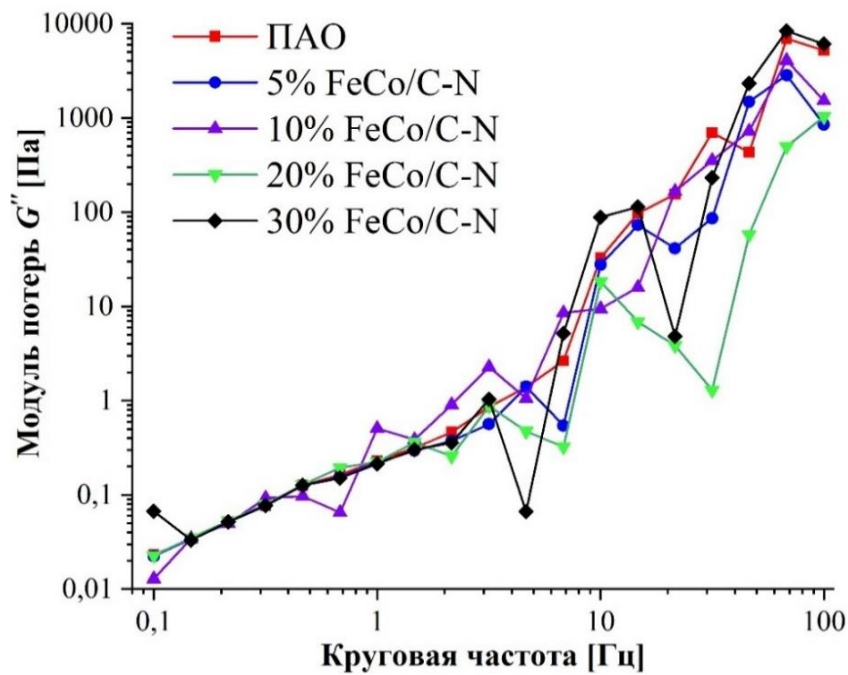


Рисунок 3.40 – Кривые модуля потерь для суспензий на основе FeCo/C-N в среде ПАО при 25 °C

Применяя представленный метод расчета (формулы 2.3, 2.4 из раздела 2.2.10), удалось выделить область (0,1-1 Гц), где наблюдается быстрое увеличение относительной вязкости, в которое получаемый наноккомпозит вносит

максимальный вклад (рисунок 3.41 а). При увеличении частоты от 1 до 100 Гц наблюдается уменьшение относительной вязкости (рисунок 3.41 б).

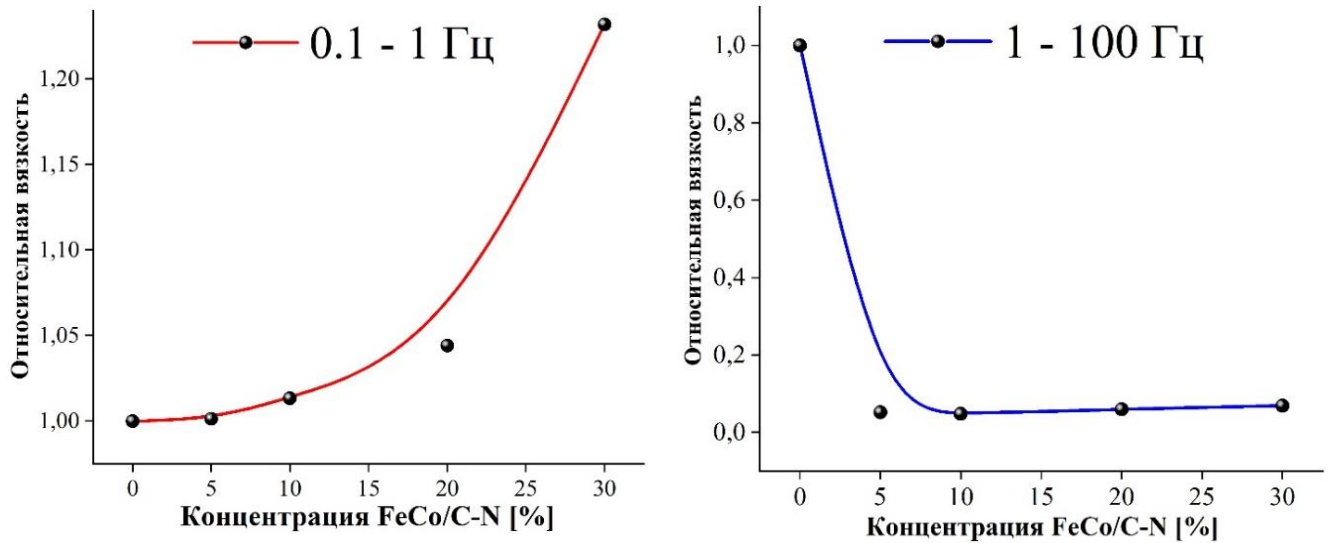


Рис. 3.41 – Зависимость относительной эффективной вязкости суспензии от объемной доли (а - 0,1-1 Гц, б - 1-100 Гц)

Таким образом, максимальная зона работы магнитореологической системы, построенной на полученных суспензиях – до 1 Гц. Кривые течения, полученные в ходе аппроксимации нативных кривых по математической модели, представлены на рисунке 3.42.

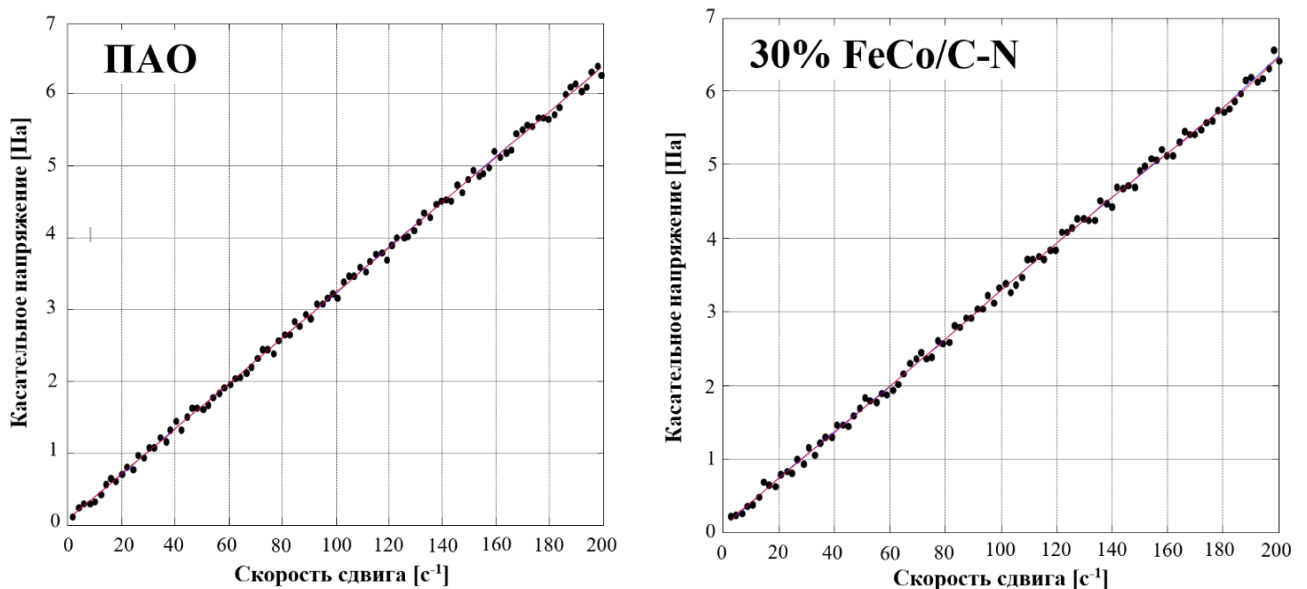


Рисунок 3.42 – Кривые течения, полученные в ходе аппроксимации нативных кривых по математической модели

3.9. Концепция магнитореологического демпферного устройства

Магнитореологический демпфер нацелен на гашение механических колебаний в транспортных нагруженных системах (подвески скоростных железнодорожных вагонов, авиакосмические системы стыковки космических систем, шасси летательных аппаратов и др.) и относится области машиностроения, а именно к устройствам, рассеивающим механические колебания низкочастотной амплитуды в контактных системах.

Известен аналог предлагаемого демпфера – магнитореологический поршневой демпфер [157], содержащий корпус с магнитной жидкостью 2, перетекающей из первого отсека во второй отсек гидравлической камеры, а также размещенные в корпусе шток, компенсационную камеру и разделительный поршень, что совпадает с существенными признаками предлагаемого. Кроме того, первый и второй отсеки гидравлической камеры разделены подвижным сборным поршнем, по зазорам которого перетекает магнитореологическая жидкость (МРЖ), диссипативные свойства магнитной жидкости изменяют, подавая напряжение на катушку управления, которая создает магнитный поток, замыкающийся через зазоры в подвижном сборном поршне. Это воздействует на магнитную жидкость, изменяя ее вязкость и, как следствие, демпфирующую характеристику амортизатора. Недостаток аналога состоит в повышенных энергозатратах на управление магнитным потоком, что недопустимо для систем автономного применения.

Также известен другой аналог – магнитореологический амортизатор [158], содержащий корпус с МРЖ, перетекающей по каналу из первого отсека во второй отсек гидравлической камеры, а также размещенные в корпусе втулку, шток, компенсационную камеру и разделительный поршень, что совпадает с существенными признаками предлагаемого.

Кроме того, шток проходит внутри втулки, разность давлений в первом и во втором отсеках гидравлической камеры преобразуется пьезодатчиками в

электрический сигнал, управляющий магнитным полем в канале протекания МРЖ.

Недостатками указанного амортизатора является то, что рассеяние механической энергии колебаний происходит в узком канале поршня, что приводит к местным перегревам и, как следствие, к нарушению стабильной работы устройства. Также присутствует неэффективное использование объема поршня и создаваемого катушкой магнитного поля, так как рабочим пространством является лишь узкий канал в поршне аналога [158].

Наиболее близким по совокупности признаков устройством того же назначения, выбранным в качестве прототипа, является магнитореологический пневматический амортизатор [159], содержащий корпус с магнитной жидкостью, перетекающей по фильерам, из первого отсека во второй отсек гидравлической камеры, а также размещенные в корпусе полый шток, компенсационную камеру и разделительный поршень, что совпадает с существенными признаками предлагаемого. Кроме того, первый и второй отсеки гидравлической камеры разделены подвижным поршнем с каналом для перетекания МРЖ, корпус снабжен пневматическим упругим элементом, размещенным в пуансоне, жестко связанным с полым штоком, а перетекание МРЖ по каналу в подвижном поршне контролируется соленоидной катушкой.

Недостатком является наличие 2-х контуров магнитного потока, управляемых электрическим током, а также сложность в конструктивной реализации жесткости упругого пневматического элемента и низкая эксплуатационная надежность прототипа.

Указанные недостатки преодолеваются в предлагаемом демпфере, схема которого представлена на рисунке 3.43. Он содержит немагнитный корпус с МРЖ, перетекающей по фильерам из первого отсека во второй отсек гидравлической камеры, а также размещенные в корпусе полый шток, компенсационную камеру и разделительный поршень, что совпадает с признаками известного устройства.

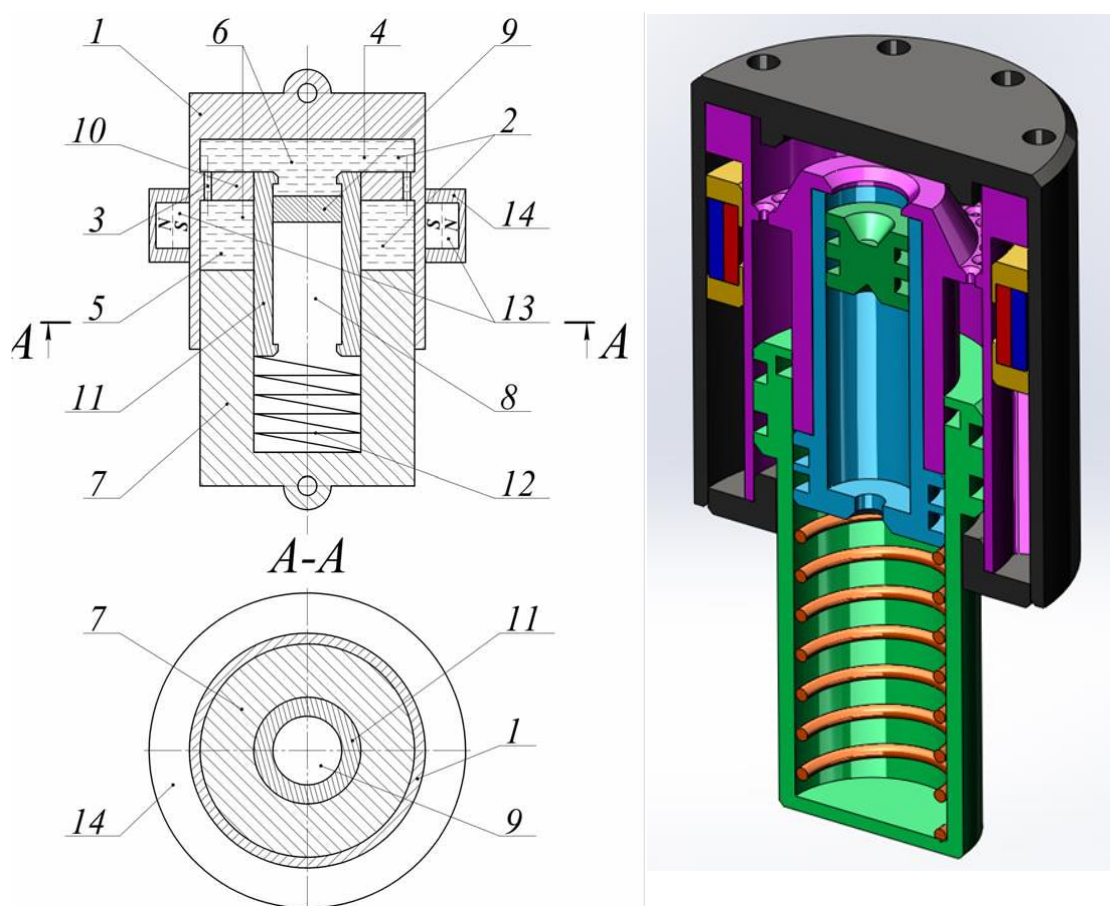


Рисунок 3.43 – Схема демпфера по п.1 формулы изобретения: 1 – корпус, 2 – МРЖ с FeCo/C-N/ПАО, 3 – фильеры, 4 – первый отсек гидравлической камеры, 5 – второй отсек гидравлической камеры, 6 – гидравлическая камера, 7 – полый шток, 8 – компенсационная камера, 9 – разделительный поршень, 10 – перегородка, 11 – втулка, 12 – пружина, 13 – магнит, 14 – рама

При этом, корпус снабжен перегородкой, которая в пристеночной зоне корпуса имеет фильеры и отделяет первый отсек круглого сечения от второго отсека кольцевого сечения гидравлической камеры, под перегородкой соосно корпусу установлена втулка с размещенным внутри нее разделительным поршнем, ход которого ограничен концами втулки, под втулкой в компенсационной камере установлена пружина, напротив, по крайней мере, части фильер у внешней стенки корпуса установлены постоянные магниты, встроенные в общую подвижную раму.

Рама с установленными магнитами выполнена с возможностью перемещения вокруг оси демпфера, расстояние между соседними фильерами и дистанцию между соседними положениями магнитов в раме выбирают не менее трех диаметров магнитов. Количество магнитов, установленных в раме, и положение самой рамы выбирают с учетом заданной нагрузочной характеристики демпфера. Соотношение внутреннего диаметра корпуса и внешнего диаметра втулки выбирают с учетом заданной нагрузочной характеристики демпфера.

Технический результат состоит в уменьшении энергопотребления, в увеличении надежности и функциональной гибкости, снижении себестоимости реализации устройства при упрощении конструкции и достигается за счет устранения указанных выше недостатков аналогов и прототипа в предлагаемом демпфере.

На рисунке 3.43 представлена схема предлагаемого демпфера по п. 1 формулы, согласно которой магнитореологический демпфер содержит корпус 1 с МРЖ 2, перетекающей по фильерам 3, из первого отсека 4 во второй отсек 5 гидравлической камеры 6, а также размещенные в корпусе 1 полый шток 7, компенсационную камеру 8 и разделительный поршень 9, при этом корпус 1 снабжен перегородкой 10, которая в пристеночной зоне корпуса 1 имеет фильеры 3 и отделяет первый отсек 4 круглого сечения от второго отсека 5 кольцевого сечения гидравлической камеры 6, под перегородкой 10 соосно корпусу 1 установлена втулка 11 с размещенным внутри нее разделительным поршнем 9, ход которого ограничен концами втулки 11, под втулкой 11 в компенсационной камере 8 установлена пружина 12, напротив, по крайней мере, части фильер 3 у внешней стенки корпуса 1 установлены постоянные магниты 13, встроенные в общую подвижную раму 14.

Предлагаемый магнитореологический демпфер работает следующим образом. Аналогично прототипу, при силовом воздействии на амортизируемый объект шток 7 выдавливает МРЖ 2 из второго отсека 5 гидравлической камеры 6 в ее первый отсек 4 через фильеры 3 в перегородке 10. Избыточный объем МРЖ,

поступивший в первый отсек 4 гидравлической камеры 6, отодвигает поршень 9 в камере 8. Нажатию штока одновременно противодействуют пружина 12, размещенная под втулкой 11 у дна камеры 8, а также пневматическое давление газа в камере 8. Пружина 12 введена для повышения нагрузочной способности демпфера на этапе сжатия и для ускорения его возврата в исходное состояние на этапе расширения.

Ход отбоя происходит благодаря пневматической энергии, запасенной в камере 8 и упругой энергии сжатия пружины 12. Регулировка декремента затухания происходит за счет изменения вязкости МРЖ, протекающей в фильерах 3, при изменении в них плотности магнитного потока. Магнитный поток в зоне фильер 3 изменяют предварительной установкой рамы 14 с магнитами 13 в заданное положение, соответствующее требуемым характеристикам демпфера. Максимальная вязкость МРЖ обеспечивается при положении магнитов прямо напротив фильер. Перемещение рамы 14 возможно как вдоль оси корпуса 1, так и вокруг этой оси. Сочетанием этих перемещений обеспечивается плавность регулировки характеристик демпфирования с расширением диапазона возможных условий применения, т.е. функциональной гибкости.

Выделяющееся в процессе движения тепло поглощается МРЖ и рассеивается через корпус 1, втулку 11 и шток 7 в окружающую среду. При этом в предлагаемом гасителе преодолеваются недостатки прототипа - обеспечивается уменьшение энергопотребления, увеличение динамического диапазона, надежности и функциональной гибкости, снижение себестоимости реализации устройства при упрощении конструкции.

Далее покажем, что существенные признаки предлагаемого гасителя действительно обеспечивают требуемый технический результат. Демпфер, содержит корпус 1 с МРЖ 2, перетекающей из второго отсека 5 в первый отсек 4 гидравлической камеры 6 по фильерам 3 в перегородке 10, а также размещенные в корпусе 1 полый шток 7, компенсационную камеру 8 и разделительный поршень 9, обеспечивает возможность перетекания МРЖ по узким фильерам 3 с

поглощением и распределением во времени внешней энергии нагружения штока. При этом выбор количества фильер 3 позволяет согласовать характеристики демпфера с ожидаемым режимом нагружения.

Первый отсек 4 выполнен круглого сечения а второй - 5 кольцевого сечения, под перегородкой 10 соосно корпусу 1 установлена втулка 11 с размещенным внутри нее разделительным поршнем 9, ход которого ограничен концами втулки 11, увеличивает поверхность теплового контакта, снижает возможность перегрева, повышает надежность демпфера. При этом возможна оптимизация отношения площадей полого штока 7 и разделительного поршня 9 с целью обеспечения заданной скорости протекания МРЖ 2 по фильерам 3 и скорости перемещения полого штока 7, что также повышает надежность демпфера и его функциональную гибкость, т.е. расширяя спектр возможностей его практического применения.

Под втулкой 11 в компенсационной камере 8 установлена пружина 12, а напротив, по крайней мере, части фильер 3 у внешней стенки корпуса 1 установлены постоянные магниты 13, встроенные в общую подвижную раму 14, обеспечивает расширение динамического диапазона, дополнительную возможность согласования характеристик демпфера (с учетом количества фильер 3, количества магнитов, установленных в раме 14) с заданными условиями эксплуатации, повышает надежность без энергетических затрат при упрощении конструкции. Отметим также, что количество магнитов 13, установленных в раме 14 напротив фильер 3 и положение рамы 14 относительно фильер 3 определяется с учетом требуемой нагрузочной характеристики демпфера, что дополнительно повышает его функциональную гибкость. Наличие пружины 12 повышает быстродействие устройства, ускоряя возврат полого штока 7 в исходное состояние.

Рама 14 с установленными магнитами 13 выполнена с возможностью перемещения вдоль оси демпфера, обеспечивает простое и надежное управление

его характеристиками, повышая надежность устройства и снижая энергопотребление в отсутствие электротехнических средств управления.

Рама 14 с установленными магнитами 13 выполнена с возможностью перемещения вокруг оси демпфера, при этом расстояние между соседними фильерами и дистанцию между соседними положениями магнитов в раме выбирают не менее трех диаметров магнитов, обеспечивает простое и надежное управление его характеристиками и снижая энергопотребление в отсутствие электротехнических средств управления. Разнесение фильер 3 друг от друга на достаточное расстояние обеспечивает невозможность перекрестного влияния одного магнита 13 на зону воздействия другого магнита 13, обеспечивая максимальный диапазон изменения магнитного поля в зоне фильеры 3.

Рама с установленными магнитами 13 выполнена с возможностью совместного перемещения вдоль оси демпфера и вокруг его оси обеспечивает простое и надежное управление его характеристиками, обеспечивает более плавное, простое и надежное управление его характеристиками и снижая энергопотребление в отсутствие электротехнических средств управления.

Количество магнитов 13, установленных в раме 14, и положение самой рамы 14 выбирают с учетом заданной нагрузочной характеристики демпфера, обеспечивает функциональную гибкость устройства при повышении его простоты и надежности.

Соотношение внутреннего диаметра корпуса 1 и внешнего диаметра втулки 11 выбирают с учетом заданной нагрузочной характеристики демпфера, обеспечивает функциональную гибкость устройства при повышении его простоты и надежности. Это связано с тем, что при фиксированном нагружении штока 7 увеличение его площади уменьшает давление во втором отсеке 5 камеры 6 и удлиняет процесс перетекания МРЖ в отсек 4, что может снизить быстродействие устройства. Уменьшение его площади, наоборот, может недопустимо повысить давление в отсеке 5, приводя к механической деструкции и снижению надежности демпфера. Поэтому полезен выбор оптимальной конфигурации рабочих элементов

демпфера для заданных амплитудно-частотных характеристиках внешнего воздействия.

Таким образом, предложен магнитореологический демпфер, отличающийся простотой конструкции демпфера при отсутствии электротехнических средств управления его параметрами, что обеспечивает его надежность и снижает стоимость устройства.

Таким образом, заявляемый демпфер является простым по своему конструктивному исполнению, эффективным, с точки зрения, достижения высоких эксплуатационных характеристик. Проведенные эксперименты подтвердили работоспособность предложенного демпфера. После проведения всесторонних испытаний заявляемый демпфер может быть рекомендован к серийному производству.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом полимер-опосредованного синтеза получены матрично-стабилизированные биметаллические наночастицы в N-допированной углеродной оболочке FeCo/C-N путем контролируемого термолиза Fe(III)Co(II)-акриламидных комплексов. В полученном при 400 °С нанокompозите кристаллическая наноструктурированная фаза содержит наночастицы Fe и Co со средним размером 10 нм.
2. Показано, что полученные нанокompозиционные материалы на основе наночастиц FeCo/C-N в матрице полиэтилена высокого давления изменяют основные теплофизические характеристики полимерной матрицы (температуры плавления, кристаллизации, стеклования и степень кристалличности не более чем на 7%, а также коэффициенты температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости не более чем на 12%), что указывает на влияние карбонизированной матрицы наночастиц на структуру ПЭВД. Индекс термостойкости HRI увеличивается с 237 до 241 °С, что подтверждает увеличение термической устойчивости композита, наполненного 10 масс.% наночастиц, на 5% по сравнению с исходным ПЭВД.
3. Установлено, что добавление в полиэтилен металлополимерных прекурсоров FeCoPolyAAm с концентрацией 1 и 2 масс. % способствует уменьшению износа пары трения в 2,5 раза в сравнении с износом при трении полиэтилена, что коррелирует с результатами антифрикционных испытаний и позволяет применить модель многофазного сдвига.
4. Показано увеличение демпфирующей способности композиционных материалов FeCoPolyAAm/ПЭВД и FeCo/C-N/ПЭВД на частоте 1 Гц и амплитуде колебаний 30 мкм. Установлено, что композитный материал, наполненный 5 масс. % наночастиц FeCo/C-N, за счет улучшенной термической стабильности, в широком диапазоне температур (-150...+130°C) показывает увеличение демпфирующей способности на 8% (в

диапазоне от 0,15 до 0,20 отн.ед.) по сравнению с ПЭВД и демонстрирует стационарно-стабильный характер концентрационной зависимости. Наиболее интенсивный прирост демпфирующей способности с повышением концентрации наночастиц до 10 масс.% наблюдается у композитов FeCoPolyAAm/ПЭВД, в узком температурном диапазоне от 0 до 130 °С и составляет от 0,14 до 0,21 отн.ед. соответственно.

5. Показано, что полученные наночастицы FeCo/C-N проявляют свойства ферромагнитных и суперпарамагнитных материалов, а также благодаря синергизму свойств, материалы достигают улучшенных магнитных характеристик: значения коэрцитивной силы H_c , остаточной намагниченности M_r и намагниченности насыщения M_s составляют 120 Э, 1,5 эме/г и 10 эме/г соответственно. Композиционные материалы на основе ПЭВД матриц также являются магнитоактивными: значения H_c , M_r и M_s достигают своего максимума в композиционных образцах с концентрацией 7-10 масс. % наночастиц FeCo/C-N и составляют 110-114 Э и 0,06 эме/г и 0,4 эме/г соответственно.
6. Продемонстрировано, что магнитореологические жидкости на основе FeCo/C-N повышают относительную вязкость суспензии от 1 до 1,20 отн.ед в диапазоне от 0,1 до 1 Гц при максимальном наполнении 30 масс.% наночастиц, что позволяет их использовать для низкочастотных механических устройств с прецизионной подстройкой.
7. На основе реологических параметров полученных наносуспензий разработана концепция демпфирующего устройства на магнитореологической жидкости FeCo/C-N/ПАО для гашения низкочастотных колебаний с возможностью механической подстройки демпфирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui, X.J. Encapsulating FeCo alloys by single layer graphene to enhance microwave absorption performance / X.J. Cui, Q.R. Jiang, C.S. Wang, S.H. Wang, Z.Y. Jiang, X.A. Li, D.H. Deng // *Materials Today Nano*. – 2021. – Vol. 16. –P. 100138.
2. Liang, X. Nanoimprinting of magnetic FeCo-based metallic glass thin films / X. Liang, P. Sharma, Y. Zhang, H. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – Vol. 542. – P. 168455.
3. Kubota, Y. Improvement in the magnetic properties of Tb/FeCo films for perpendicular magnetic recording media / Y. Kubota, X. Wu, G. Ju. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 310. – Iss. 2. – P. 2665-2667.
4. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – №. 6. – С. 539-574.
5. Liu, Y. A review of magnet systems for targeted drug delivery / Ya-Li Liu, Da Chen, P. Shang, Da-Chuan Yin // *Journal of Controlled Release*. – 2019. – Vol. 302. –P. 90-104.
6. Ebrahimi, S. Targeted pulmonary drug delivery in coronavirus disease (COVID-19) therapy: A patient-specific in silico study based on magnetic nanoparticles-coated microcarriers adhesion // S. Ebrahimi, A. Shamloo, M. Alishiri, Y. M. Mofrad, F. Akherati // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2021. – Vol. 609. – P. 121133.
7. Jakubowicz, J. Structure and magnetic properties of Nd₂ (Fe, Co, Al, Cr) 14B/ α -Fe nanocomposite magnets / J. Jakubowicz, M. Giersig // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 349. – No. 1-2. – P. 311-315.
8. Liu, Q. Increased coercivity in sintered Nd–Fe–B magnets with NdF₃ additions and the related grain boundary phase / Q. Liu, L. Zhang, X. Dong, F. Xu, M. Komuro // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 61. – Iss. 11. – P. 1048-1051.

9. McHenry, M.E. Nano-scale materials development for future magnetic applications / M.E. McHenry, D.E. Laughlin // *Acta materialia*. – 2000. – Vol. 48. – No. 1. – P. 223-238.
10. Huai, P. Optical and electronic control of spin-alignment in molecular magnets / P. Huai, Y. Shimoi, S. Abe // *Synthetic Metals*. – 2005. – Vol. 152. – Iss. 1-3. – P. 469-472.
11. Yang, Y. Electric-field-assisted non-volatile magnetic switching in a magnetoelectronic hybrid structure / Y. Yang, Z. Luo, S. Wang, W. Huang et al. // *iScience*. – 2021. – Vol. 24. – Iss. 7. – P. 102734.
12. Xiao, X. Anisotropic magnetoelectronic structures and magneto-transport properties of topological Dirac semimetal nanowires / X. Xiao, Z. Liu, Q. Wu, Y. Li et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 484. – P. 373-381.
13. Brataas, A. Non-collinear magnetoelectronics / A. Brataas, G. E.W. Bauer, P. J. Kelly // *Physics Reports*. – 2006. – Vol. 427. – Iss. 4. – P. 157-255.
14. Shen, J. Tailoring magnetism in artificially structured materials: the new frontier / J. Shen, J. Kirschner // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 500. – Iss. 1-3. – P. 300-322.
15. Niekiet, F. Highly sensitive MEMS magnetic field sensors with integrated powder-based permanent magnets / F. Niekiet, J. Su, M. T. Bodduluri, T. Lisec et al. // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2019. – Vol. 297. – P. 111560.
16. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of iron-cobalt (FeCo) alloy nanoparticles supported on carbon / S. Koutsopoulos, R. Barfod, K.M. Eriksen, R. Fehrmann // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P. 1210–1216.
17. Popova, A.N. Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles / A.N. Popova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2012. – Vol. 345. – No. 1. – P. 012030-1–012030-4.

18. Ibrahim, E.M.M. Superparamagnetic FeCo and FeNi nanocomposites dispersed in submicrometer-sized C spheres / E.M.M. Ibrahim, A.U.B. Wolter, M. Kath, A.A. El-Gendy, R. Klingeler et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. –2012. – Vol. 116. – No. 42. – P. 22509-22517.
19. Tartaj, P. Magnetic behavior of superparamagnetic Fe nanocrystals confined inside submicron-sized spherical silica particles / P. Tartaj, T. González-Carreño, O. Bomati-Miguel, C.J. Serna, P. Bonville // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69. – No. 9. – P. 0944011–0944018.
20. Gittleman, J.I. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films / J.I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski // *Physical review B*. – 1974. – Vol. 9. – No. 9. – P. 38911–38918.
21. Cannas, C. Magnetic properties of cobalt ferrite–silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique / C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, D. Fiorani, D. Peddis et al. // *The Journal of chemical physics*. – 2006. – Vol. 125. – No. 16. –1647141 p.
22. Binns, C. Magnetic behavior of nanostructured films assembled from preformed Fe clusters embedded in Ag / C. Binns, M.J. Maher, Q.A. Pankhurst, D. Kechrakos // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66. – No. 18. – P. 184413-1–184413-11.
23. Batlle, X. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Batlle, A. Labarta // *Journal of Physics-London-D Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35. – No. 6. – P. R15-R42.
24. Fernández-García, M.P. Microstructure and magnetism of nanoparticles with γ -Fe core surrounded by α -Fe and iron oxide shells / M.P. Fernández-García // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – No. 9. – P. 094418-1–094418-10.
25. Martínez, B. Low temperature surface spin-glass transition in γ -Fe₂ O₃ nanoparticles / B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80. – No. 1. – P. 181–184.

- 26.Rebolledo, A.F. Signatures of clustering in superparamagnetic colloidal nanocomposites of an inorganic and hybrid nature / A.F. Rebolledo, A.B. Fuertes, T. Gonzalez-Carreño, M. Sevilla et al. // *Small*. – 2008. – Vol. 4. – No. 2. – P. 254–261.
- 27.Mastrorilli, P. Key-Elements of Magnetorheological Fluids / P. Mastrorilli, A. Rizzuti, M. Dassisti, G. Brunetti // Elsevier. – 2020.
- 28.Vadillo, V. High magnetization FeCo nanoparticles for magnetorheological fluids with enhanced response / V. Vadillo, A. Gómez, J. Berasategi, J. Gutiérrez, M. Insausti et al. // *Soft Matter*. – 2021. – Vol. 17. – No. 4. – P. 840–852.
- 29.Arief, I. Magnetorheological fluids with ferromagnetic binary alloys and oxides. Thesis of Dr. Ph. (Science). – 2015. – 153 p.
- 30.Беляев, Е.С. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение / Е.С. Беляев. Под ред. А.С. Плехова. – Нижн. Новгород. – 2017. – 95 с.
- 31.Arief, I. Preparation of spherical and cubic Fe₅₅Co₄₅ microstructures for studying the role of particle morphology in magnetorheological suspensions / I. Arief, P. K. Mukhopadhyay // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 360. – P. 104–108.
- 32.Karipoth, P. Magnetic properties of FeCo alloy nanoparticles synthesized through instant chemical reduction / P. Karipoth, A. Thirumurugan, S. Velaga, J.-M. Greneche, R. Justin Joseyphus // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120. –No. 12. – P. 123906-1–123906-6.
- 33.Hütten, A. Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology / A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, K. Wojczykowski et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – Vol. 293. – No. 1. – P. 93–101.
- 34.Çelik, Ö. Synthesis of FeCo magnetic nanoalloys and investigation of heating properties for magnetic fluid hyperthermia / Ö. Çelik, T. Fırat // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 456. – P. 11–16.

35. Yermakov, A. Y. Structure and magnetic properties of carbon encapsulated FeCo@C and FeNi@C nanoparticles / A.Y. Yermakov // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 254. – P. 202-205.
36. Лукашин, А.В. Физические методы синтеза наноматериалов / А.В. Лукашин, А.А Елисеев. – М: МГУ. – 2007. – 32 с.
37. Heinicke, G. *Tribochemistry // Journal of Synthetic Lubrication*. – 1984. – 495 p.
38. Попкова, А.В. Разработка основ технологии получения нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева: дис. . . . кан. техн. наук: 05.27.06 / Попкова Алёна Васильевна. – М., – 2015. – 225 с.
39. Takacs, L. The historical development of mechanochemistry / L. Takacs // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – No. 18. – P. 7649–7659.
40. James, S.L. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis / S. James, C.J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – No.1. – P. 413–447.
41. Musza, K. Mechanochemical synthesis of the NiSn, CuSn bimetallic and NiCuSn trimetallic nanocomposites using various types of additives / K. Musza // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – Vol. 293. – P. 673-676.
42. Azizi, A., Sadrnezhaad S.K., Hasani A. Morphology and magnetic properties of FeCo nanocrystalline powder produced by modified mechanochemical procedure / A. Azizi, S.K Sadrnezhaad, A. Hasani // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2010. – Vol. 322. – No. 21. – P. 3551–3554.
43. Poudyal, N. Self-nanoscaling in FeCo alloys prepared via severe plastic deformation / N. Poudyal, Ch. Rong, Y. Zhang, D. Wang // *Journal of alloys and compounds*. – 2012. – Vol. 521. – P. 55–59.
44. Çelik, Ö., Fırat T. Synthesis of FeCo magnetic nanoalloys and investigation of heating properties for magnetic fluid hyperthermia / Ö. Çelik, T. Fırat // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 456. – P. 11–16.

45. Gao, X. Structural and magnetic characterization of soft-magnetic FeCo alloy nanoparticles / X. Gao, S.C. Tan, A.T.S. Wee, J. Wu, L. Kong // *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 150.1. – 2006. – P. 11–14.
46. Jesús, S.-D. Structural analysis and magnetic properties of FeCo alloys obtained by mechanical alloying // *Journal of Metallurgy*. – 2016. – P. 1–8.
47. Wei, Y. Enhanced microwave-absorbing properties of FeCo magnetic film-functionalized silicon carbide fibers fabricated by a radio frequency magnetron method / Y. Wei // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – No.18. – P. 16371–16375.
48. Кожитов, Л.В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных нанокомпозитов / Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, В.Г. Костишин, А.В. Попкова // X Юбилейная Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». – Ставрополь. – 2010. – С. 71–98.
49. Haniff, M.A.S.M. Formation of Co, Fe, and Co–Fe nanoparticles through solid-state dewetting in the presence of hydrogen plasma and their electrical properties / M.A.S.M. Haniff, H.W. Lee, D.C. Bien, I. H.A. Azid, M. W Lee, S. S. Embong // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 101. – P. 371-376.
50. Abuín, M. Tuning the magnetic properties of FeCo by pulsed DC magnetron sputtering / M. Abuín, L. Pérez, A. Mascaraque, M. Maicas // *CrystEngComm*. – 2014. – Vol. 16. – No. 40. – P. 9528-9533.
51. Vadillo, V. Synthesis and Characterization of Fe–Co–V High-Magnetization Nanoparticles Obtained by Physical Routes / V. Vadillo, J. Gutiérrez, M. Insausti, J.S. Garitaonandia, I. G. de Muro, I. Quintana, J. M. Barandiarán // *IEEE Magnetism Letters*. – 2019. – Vol. 10. – P. 1-5.
52. Lin, J. Synthesis and characterization of FeCo nanoparticle colloid by pulsed laser ablation in distilled water / J. Lin, S.F. Lim, S. Mahmood, T.L Tan, S.V. Springham, P. Lee, R.S. Rawat // *33-rd EPS Conf. on Plasma Phys. ECA I*. – 2006. – Vol. 31. – P. 2.087.

53. Джардималиева Г. И. (Co)полимеризация и термические превращения металлосодержащих мономеров как путь создания металлополимеров и нанокompозитов: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.06 / Джардималиева Гульжиан Искаковна – высокомолекулярные соединения. – 2009. – 48 с.
54. Gurmen, S., Synthesis of nano-crystalline spherical cobalt–iron (Co–Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction / S. Gurmen, A. Guven, B. Ebin, S. Stopić, B. Friedrich // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 481. – No. 1-2. – P. 600-604.
55. da Silva, A.K. The role of magnetic nanomaterials in miniaturized sample preparation techniques / A.K. da Silva // *Handbook on Miniaturization in Analytical Chemistry*. – 2020. – P. 77–98.
56. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of iron-cobalt (FeCo) alloy nanoparticles supported on carbon / S. Koutsopoulos, R. Barfod, K.M. Eriksen, R. Fehrmann // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 725. – P. 1210–1216.
57. Koutsopoulos, S. The role of support and promoter on the oxidation of sulfur dioxide using platinum based catalysts / S. Koutsopoulos, S. B. Rasmussen, K. M. Eriksen, R. Fehrmann // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 306. – P. 142–148.
58. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of supported Pt and Pt alloys nanoparticles used for the catalytic oxidation of sulfur dioxide / S. Koutsopoulos, K.M. Eriksen, R. Fehrmann // *Journal of catalysis*. – 2006. – Vol. 238. – No 2. – P. 270–276.
59. Koutsopoulos, S. Titania-supported Pt and Pt–Pd nanoparticle catalysts for the oxidation of sulfur dioxide / S. Koutsopoulos, T. Johannessen, K.M. Eriksen, R. Fehrmann // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 238. – No. 1. – P. 206–213.

60. Wang, Z. A facile co-precipitation synthesis of robust FeCo phosphate electrocatalysts for efficient oxygen evolution / Z. Wang, M. Liu, J. Du, Y. Lin, Sh. Wei et al. // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 264. – P. 244–250.
61. Shin, S.J. Preparation of magnetic FeCo nanoparticles by coprecipitation route / S. J. Shin, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. J. Kim et al. // *Current Applied Physics*. – 2007. – Vol. 7. – No. 4. – P. 404–408.
62. Ханнинка, Р. Наноструктурные материалы: учебное пособие / Р. Ханнинка, А. Хилл. М.: Техносфера. – 2009. – 488 с.
63. Семченко, А.В. Разработка золь-гель метода получения многокомпонентных ферромагнитных наноструктур / А.В. Семченко, В.Е. Гайшун, В.В. Сидский, В.В. Паньков, Т.А. Савицкая // *Поверхность*. – 2007. – С. 301-309.
64. Braga, T.P. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol–gel method using a rotary oven / T. P. Braga, D. F. Dias, M. F. de Sousa, J. M. Soares, J. M. Sasaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 622. – P. 408–417.
65. Carta, D. Direct sol–gel synthesis of doped cubic mesoporous SBA-16 monoliths / D. Carta, M.F. Casula, S. Bullita, A. Falqui, A. Casu et al. // *Microporous and mesoporous materials*. – 2014. – Vol. 194. – P. 157–166.
66. Moore, J. G. Transparent, Superparamagnetic $K_{1-x}Co_{1-x}[Fe^{III}(CN)_6]$ -Silica Nanocomposites with Tunable Photomagnetism / J.G. Moore, E.J. Lochner, C. Ramsey, N. S. Dalal, A. E. Stiegman // *Angewandte Chemie*. – 2003. – Vol. 115. – P. 2847–2849.
67. Rajesh, P. Exchange bias in chemically reduced FeCo alloy nanostructures / P. Rajesh, J. M. Greneche, G.A. Jacob, T. Arun, R. J. Joseyphus // *physica status solidi (a)*. – 2019. – Vol. 216. – No. 18. – 1900051 p.
68. Ababei, G. Influence of the chemically synthesis conditions on the microstructure and magnetic properties of the Co-Fe-B nanoparticles / G. Ababei, M. Gaburici,

- L.C. Budeanu, M. Grigoras, M. Porcescu, N. Lupu, H. Chiriac // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 451. – P. 565-571.
69. Barelko, V.V. The autowave modes of solid phase polymerization of metal-containing monomers in two- and three-dimensional fiberglass-filled matrices / V.V. Barelko // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. – 1999. – Vol. 9. – No. 2. – P. 342–347.
70. Помогайло, А.Д. Успехи и проблемы фронтальной полимеризации металлосодержащих мономеров / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2004. – Т. 46. – № 3. – С. 437–453.
71. Помогайло, А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг Г. И. Джардималиева // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – № 3. – С. 272-307.
72. Krstić, V. Nitrogen doping of metallic single-walled carbon nanotubes: n-type conduction and dipole scattering / V. Krstić, G.L.J.A. Rikken, P. Bernier, S. Roth, M. Glerup, // *Epl*. – 2007. – Vol. 77. – No. 3. – 37001 p.
73. Kanygin, M.A. Effect of nitrogen doping on the electromagnetic properties of carbon nanotube-based composites / M.A. Kanygin, O.V. Sedelnikova., I.P. Asanov, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, P.P. Kuzhir., A.O. Plyushch, S.A. Maksimenko, K.N. Lapko, A.A. Sokol., O.A. Ivashkevich., Ph. Lambin // *J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 113. – No. 14. – 144315 p.
74. Noh, S. H. Towards a comprehensive understanding of FeCo coated with N-doped carbon as a stable bi-functional catalyst in acidic media / S.H. Noh, M.H. Seo, J. Kang, T. Okajima B. Han, T. Ohsaka // *NPG Asia Materials*. – 2016. – Vol. 8. – No. 9. – P. 312-313.
75. Zhang, Y. Functionalization of the support material based on N-doped carbon-reduced graphene oxide and its influence on the non-enzymatic detection of glucose / Y. Zhang, H. Zhu, S. C. Li. Jiang, R. J. Blue, Y. Su, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 780. – P. 98-106.

- 76.Кряжев, Ю.Г. Синтез и изучение наноструктурированных гибридных азот-и металлсодержащих углеродных материалов / Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева, З.Р. Исмагилов, О. Ю. Подъячева, Р.И. Квон, В.А. Лихолобов // Химия твердого топлива. – 2015. – №. 1. – С. 3-3.
- 77.Elessawy N. A. Development of high-performance supercapacitor based on a novel controllable green synthesis for 3D nitrogen doped graphene / N.A. Elessawy // Scientific reports. – 2019. – Vol. 9. – No. 1. – P. 1-10.
- 78.Jang, J. S. High-damping and conducting epoxy nanocomposite using both zinc oxide particles and carbon nanofibers / J. S. Jang, G. W. Lee, H. I. Kim, S. Y. Hong, L. Ci, J. D. Nam, J. Suhr // Journal of Materiomics. – 2018. – Vol. 4. – No. 3. – P. 187-193.
- 79.Подъячева О. Ю. Углеродные нановолокна, допированные азотом, и нанокompозиты на их основе: синтез, физико-химические свойства и применение: Дис. ... д.х.н. Институт катализа им. ГК Борескова СО РАН, 2015.
- 80.Zhu, J. Carbon nanomaterials in catalysis: Proton affinity, chemical and electronic properties, and their catalytic consequences / J. Zhu, A. Holmen, D. Chen // ChemCatChem, – 2013. – Vol. 5. – P. 378–401.
- 81.Su, D.S. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications / D.S. Su, R. Schlogl // ChemSusChem. – 2010. – Vol. 3. – P. 136–168.
- 82.Matter, P.H. Preparation of nanostructured nitrogen- containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction from SiC₂- and MgO- supported metal particles / P.H. Matter, E. Wang, U.S. Ozkan // J. Catal. – 2006. – Vol. 243. – P. 395–403.
- 83.Matter, P.H. Oxygen reduction reaction activity and surface properties of nanostructured nitrogen-containing carbon / P.H. Matter, E. Wang, M. Arias, E.J. Biddinger, U.S. Ozkan // J. Mol. Catal. A. – 2007. – Vol. 264. – P. 73–81.

84. Shao, Y. Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell / Y. Shao, J. Sui, G. Yin, Y. Gao // *Appl. Catal. B.* – 2008. – Vol. 79. – P. 89–99.
85. Su, D.S. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications / D.S. Su, R. Schlogl // *ChemSusChem.* – 2010. – Vol. 3. – P. 136–168.
86. Zhang, Y. Substitutional doping of carbon nanotubes with heteroatoms and their chemical applications / Y. Zhang, J. Zhang, D.S. Su // *ChemSusChem.* – 2014. – Vol. 7. – P. 1240–1250.
87. Mabena, L.F. Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support / L.F. Mabena, S.S. Ray, S.D. Mhlanga, N.J. Coville // *Appl. Nanosci.* – 2011. – Vol. 1. – P. 67–77.
88. Groves, M.N. Improving platinum catalyst binding energy to graphene through nitrogen doping / M.N. Groves, A.S.W. Chan, C. Malardier-Jugroot, M. Jugroot // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 481. – P. 214–219.
89. Li, Y.H. A first principles study of nitrogen- and boron- assisted platinum adsorption on carbon nanotubes / Y.H. Li, T.H. Hung, C.W. Chen // *Carbon.* – 2009. – Vol. 47. – P. 850–855.
90. Acharya, C.K. Characterizing the interaction of Pt and Pt-Pd clusters with boron-doped, nitrogen-doped and activated carbon: density functional theory calculations and parameterization / C.K. Acharya, D.I. Sullivan, C.H. Turner // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – P. 13607–13622.
91. Miyamoto, Y. Theoretical investigation of graphitic carbon nitride and possible tubule forms / Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie // *Solid State Commun.* – 1997. – Vol. 102. – No. 8. – P. 605–608.
92. Dos Santos, M.C. Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms / M.C. Dos Santos, F. Alvarez // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – No. 20. – P. 13918–13924.

93. Mattesini, M. Stability and electronic property investigations of the graphitic C₃N₄ system showing an orthorhombic unit cell / M. Mattesini, S.F. Matar, J. Etourneau // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 709–713.
94. Huang, Y. Structure and electronic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes / Y. Huang, J. Gao, R. Liu // *Synth. Met.* – 2000. – Vol. 113. – P. 251–255.
95. Van Dommele, S. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts / S., Van Dommele, K.P. de Jong, J.H. Bitter // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4859–4861.
96. Ewels, C.P. A review of nitrogen doping in carbon nanotubes / C.P. Ewels, M. Glerup // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1345–1363.
97. Strelko, V.V. A quantum chemical study of the effect of nitrogen heteroatoms on the chemical parameters of carbon sorbents / V.V. Strelko, Y.D Lavrinenko-Ometsinskaya // *J. Mol. Struct.* – 1989. – Vol. 188. – P. 193–197.
98. Gong, K. Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction / K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai // *Science.* – 2009. – Vol. 323. – P. 760–764.
99. Hou, P.X. Synthesis of nitrogen-containing microporous carbon with a highly ordered structure and effect of nitrogen doping on H₂O adsorption / P.X. Hou, H. Orikasa, T. Yamazaki, K. Matsuoka, A. Tomita et al. // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – P. 5187–5193.
100. Matsuoka, T. Capillary condensation of water in the mesopores of nitrogen-enriched carbon aerogels / T. Matsuoka, H. Hatori, M. Kodama, J. Yamashita, N. Miyajima // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42. – P. 2329–2366.
101. Bulusheva, L.G. Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays / L.G. Bulusheva, E.O. Fedorovskaya, A.G. Kurennya, A.V. Okotrub // *Phys. Status Solidi B.* – 2013. – Vol. 250. – P. 2586–2591.

102. Maldonado, S. Structure, composition, and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen doping / S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44. – P. 1429–1437.
103. Szymanski, G.S. Influence of nitrogen surface functionalities on the catalytic activity of activated carbon in low temperature SCR of NO_x with NH₃ / G.S. Szymanski, T. Grzybek, H. Papp // *Catal. Today*. – 2004. – Vol. 90. – P. 51–59.
104. Wildoer, J.W.G. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler // *Nature*. – 1998. – Vol. 391. – P. 59–62.
105. Ewels, C.P. A review of nitrogen doping in carbon nanotubes / C.P. Ewels, M. Glerup // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1345–1363.
106. Krstic, V. Nitrogen doping of metallic single-walled carbon nanotubes: n-type conduction and dipole scattering / V. Krstic, G.L.J.A. Rikken, P. Bernier, S. Roth, M. Glerup // *Europhysics Letters*. – 2007. – Vol. 77. – P. 37001-pl.
107. Kunadian, I. Determination of carrier densities of boron- and nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes using Mott-Schottky plots / I. Kunadian, S. Lipka, C.R. Swartz, D. Qian, R. Andrews // *J. Electrochem. Soc.* – 2009, – Vol. 156, – P. K110-K115.
108. An, B. Carbon nanotubes coated with a nitrogen-doped carbon layer and its enhanced electrochemical capacitance / B. An, S. Xu, L. Li, J. Tao, F. Huang, X. Geng // *J. Mater. Chem. A*, –2013, –Vol. 1, –P. 7222–7228.
109. Golberg, D. Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction / D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T. Sato // *Chem. Phys. Lett.* – 1999, – Vol. 308, – P. 337–342.
110. Shang, Z. CoFe nanoalloy particles encapsulated in nitrogen-doped carbon layers as bifunctional oxygen catalyst derived from a Prussian blue analogue / Z. Shang, Z. Chen, J. Yu, S. Tan, C. F. Ciucci, D. Chen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 740. – P. 743-753.

111. Kuo, H. C. Synthesis of FeCo–N@ N-doped carbon oxygen reduction catalysts via microwave-assisted ammoxidation / H. C. Kuo, S. H. Liu, Y. G. Lin, C. L. Chiang, D. C. Tsang // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Vol. 10. – No. 12. – P. 3949-3958.
112. Wang, F. Core-shell FeCo@ carbon nanoparticles encapsulated in polydopamine-derived carbon nanocages for efficient microwave absorption / F. Wang, N. Wang, X. Han, D. Liu, Y. Wang, L. Cui, Y. Du // *Carbon*. – 2019. – Vol. 145. – P. 701-711.
113. Shu, J. C. Diverse Metal–Organic Framework Architectures for Electromagnetic Absorbers and Shielding / J. C. Shu, W. Q. Cao, M. S. Cao // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – 2100470 p.
114. Noh, S. H. Towards a comprehensive understanding of FeCo coated with N-doped carbon as a stable bi-functional catalyst in acidic media / S.H. Noh // *NPG Asia Materials*. – 2016. – Vol. 8. – No. 9. – P. 312-318.
115. Lu, Y. Engineering FeCo alloy@ N-doped carbon layers by directly pyrolyzing prussian blue analogue: new peroxidase mimetic for chemiluminescence glucose biosensing / Y. Lu, X. Zhang, X. Mao, Y. Huang // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – Vol. 7. – No. 30. – P. 4661- 4668.
116. Tong, J. Composite of FeCo alloy embedded in biocarbon derived from eggshell membrane with high performance for oxygen reduction reaction and supercapacitor / W. Wang, Q. Li. Liu, F. Ma, W. Li, Bo. W. // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 248. – P. 388-396.
117. Danilin, A.N. Kinematic model of the rheological behavior of non-Newtonian fluids in conditions of nonstationary cyclic loading / A.N. Danilin, Yu.G. Yanovsky, N.A. Semenov, A.D. Shalashilin // *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*. – 2012. – Vol. 3. – No. 4. – P. 1–15.
118. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм // Пер. с англ. Под ред. Куличихина В.Г. – М.: Колосс. – 2003. – 312 с.

119. Bertotti, G. Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers: Ch. 2 / G. Bertotti // Elsevier, Academic Press. – 1998. – 558 p.
120. Rieger, M.O. Young measure solutions for nonconvex elastodynamics / M.O. Rieger // SIAM Journal on Mathematical Analysis. – 2003. – Vol. 34. – No. 6. – P. 1380–1398.
121. Mielke, A. Analysis of energetic models for rate-independent materials / A. Mielke // Proceedings of the International Congress of Mathematicians, Beijing, China. – 2002. – Vol. 3. – P. 817–828.
122. Mielke, A. A rate-independent model for inelastic behavior of shape-memory alloys / A. Mielke, T. Roubíček // Multiscale Modeling and Simulation. – 2003. – Vol. 1. – No. – P. 571–597.
123. Мишустин, И.В., Моделирование фазовых и структурных превращений в сплавах с памятью формы, происходящих под действием немонотонно меняющихся напряжений / И.В. Мишустин, А.А. Мовчан // Известия РАН. МТТ. – 2014. – № 1. – С. 37–53.
124. Мишустин, И.В., Аналог теории пластического течения для описания деформации мартенситной неупругости в сплавах с памятью формы / И.В. Мишустин, А.А. Мовчан // Известия РАН. МТТ. – 2015. – № 2. – С. 78–95.
125. Gong, X. The investigation on the nonlinearity of plasticine-like magnetorheological material under oscillatory shear rheometry / X. Gong, Ya. Xu, S. Xuan, C. Guo, L. Zong // Journal of Rheology. – 2012. – Vol. 56. – No. 6. – P. 1375–1391.
126. Tong, Z. Large amplitude oscillatory shear rheology for nonlinear viscoelasticity in hectorite suspensions containing polyethylene glycol) / Z. Tong, W.X. Sun, Y.R. Yang, T. Wang, X.X. Liu // Polymer. – 2011. – Vol. 52. – No. 6. – P. 1402–1409.
127. Visintin, A. Differential Models of hysteresis: Applied Mathematical Sciences / A. Visintin // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 1994. – 418 p.

128. Nová, I. Analytical model with flexible parameters for dynamic hysteresis loops modeling / I. Nová, I. Zemánek // *Journal of Electrical Engineering*. –2010. – Vol. 61. – No. 7. – P. 46–49.
129. Danilin, A.N. A method to identify hysteresis by an example of an antigalloping device / A.N. Danilin, V.I. Shalashilin // *International Applied Mechanics*. – 2010. – Vol. 46. – No.5. – P. 588–595.
130. Preisach, F. Über die magnetische Nachwirkung / F. Preisach // *Zeitschrift für Physik*. – 1935. – P. 277–302.
131. Parker, S.F.H. Preisach modeling of magnetization changes in steel / S.F.H. Parker, C.A. Faunce, P.J. Grundy, M.G. Maylin, J.L.C. Ludlow // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1995. – Vol. 145. – P. 51–56.
132. Torre, E.D. A Preisach model for accommodation / E.D. Torre // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1994. – Vol. 30. – No. 5. – P. 2701–2707.
133. Красносельский, М.А. Системы с гистерезисом. / М. А. Красносельский, А. В. Покровский. – М.: Наука. – 1983. – 271 с.
134. Smith, R. Smart material systems: model development / R. Smith // Philadelphia: SIAM. – 2005. – 525 p.
135. Leenen, R. The modelling and identification of an hysteretic system: the wire as a nonlinear shock vibration isolator / R. Leenen // *DCT rapporten*. – 2002. – Vol. 2002.– 46 p.
136. Rosensweig, R.E. Ferrohydrodynamics / R.E. Rosensweig // New York: Dover Publications, Inc. – 2014. – 348 p.
137. Berkovski, B. Magnetic Fluids and Applications / B. Berkovski, V. Bashtovoy // New York: Begell House Inc. Publishers. – 1996. – 350 p.
138. Bouc, R. Forced vibrations of a mechanical system with hysteresis / R. Bouc // *Proceedings of the Fourth Conference on Nonlinear Oscillations*. – Prague. Czechoslovakia. – 1967. – P. 315–321.
139. Bouc, R. Modèle mathématique d’hystérésis (A mathematical model for hysteresis) / R. Bouc // *Acustica*. – 1971. – Vol. 21. – P. 16–25.

140. Wen, Y.K. Method for random vibration of hysteretic systems / Y.K. Wen // Journal of the Engineering Mechanics Division. – 1976. – Vol. 102. – No. 2. – P. 246–263.
141. Wen, Y.K. Equivalent linearization for hysteretic systems under random excitation / Y.K. Wen // Journal of Applied Mechanics. – 1980. – Vol. 47. – P. 150–154.
142. Smyth, A.W. Development of adaptive modeling techniques for non-linear hysteretic systems / A.W. Smyth, S.F. Masri, E.B. Kosmatopoulos, A.G. Chassiakos, T.K. Caughey // International Journal of Non-Linear Mechanics. – 2002. – Vol. 37. – P. 1435–1451.
143. Low, T. Modelling of a three-layer piezoelectric bimorph beam with hysteresis / T. Low, W. Guo // IEEE Journal of Microelectromechanical Systems. – 1995. – Vol. 4. – No. 4. – P. 230–237.
144. Yoshioka, H. “Smart” base isolation strategies employing magnetorheological dampers / H. Yoshioka, J.C. Ramallo, Jr. B.F. Spencer // Journal of Engineering Mechanics. – 2002. – Vol. 128. – No. 5. – P. 540–551.
145. Foliente, G.C. Hysteresis modelling of wood joints and structural systems / G.C. Foliente, // ASCE Journal of Structural Engineering. – 1995. – Vol. 121. – No. 6. – P. 1013–1022.
146. Nagarajaiah, S. Response of base-isolated USC hospital building in Northridge earthquake / S. Nagarajaiah, S. Xiaohong // ASCE Journal of Structural Engineering. – 2000. – Vol. 126. – No. 10. – P. 1177–1186.
147. Ismail, M. The hysteresis Bouc-Wen model, a survey / M. Ismail, F. Ikhouane, J. Rodellar // Archives of Computational Methods in Engineering. – 2009. – Vol. 16. – P. 161–188.
148. Ikhouane, F. Dynamic properties of the hysteretic Bouc-Wen model / F. Ikhouane, V. Mañosa, J. Rodellar // Systems & Control Letters. – 2007. – Vol. 56. – P. 197–205.

149. Ikhouane, F. On the hysteretic Bouc-Wen model / F. Ikhouane, J. Rodellar // *Nonlinear Dynamics*. – 2005. – Vol. 42. – P. 63–78.
150. Данилин, А.Н. Кинематическая модель реологического поведения неньютоновских жидкостей в условиях нестационарного циклического нагружения / Ю.Г. Яновский, Н.А. Семёнов, А.Д. Шалашилин // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 2012. – Т.18. – № 3. – С.369-383.
151. Данилин, А.Н. О колебаниях механических систем с гистерезисом диссипации энергии / А.Н. Данилин // *Изв. РАН. МТТ*. –2017. – № 3. – С. 31–44.
152. Patterson, A.L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical review*. – 1939. – Vol. 56. – No. 10. – 978 p.
153. Barnes, H.A. An introduction to rheology / H.A. Barnes, J. F. Hutton, K Walters – Elsevier, 1989. – Vol. 3.
154. Kadhim, L.F. Studying the properties of PP/LDPE polymer blend / L.F. Kadhim, Z.F. Kadhim // *Journal of Babylon University/Engineering Sciences*. – 2017. – Т. 25. – №. 1. – С. 193-2001.
155. Смирнова, Н.Н. Термодинамические свойства гидратированных акриламидного и полиакриламидного комплексов нитрата кобальта в области от $t = 0$ до 380 К / Н.Н. Смирнова // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2010. – Т. 52. – №. 4. – С. 547-553.
156. Chukov, D.I. Structure and properties of composites based on polyphenylene sulfide reinforced with Al-Cu-Fe quasicrystalline particles / D.I. Chukov, A.A. Stepashkin, V.V. Tcherdyntsev, L.K. Olifirov, S.D. Kaloshkin // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2018. – Т. 31. – №. 7. – С. 882-895.
157. Жорин, В.А. Плавление полиолефинов в различных органических матрицах после пластического деформирования под высоким давлением / В.А. Жорин, М.Р. Киселев // *Пластические массы*. – 2020. – Т. 1. – №. 11-12. – С. 3-7;

158. Gupta, R. Flexible Low-Density Polyethylene–BaTiO₃ Nanoparticle Composites for Monitoring Leakage Current in High-Tension Equipment / R. Gupta, B. Badel, P. Gupta, D.G. Bucknall, D. Flynn, K. Pancholi //ACS applied nano materials. – 2021. – Т. 4. – №. 3. – С. 2413-2422.
159. Atkins P. Chemical principles: The quest for insight / P. Atkins, L. Jones // Macmillan. – 2007.
160. Жуховицкий, А.А. Физическая химия-Изд.-2-е / А.А. Жуховицкий., Л.А. Шварцман. – 1968. – С.676.
161. Шевченко, В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В. Г. Шевченко // М.: МГУ. – 2010. – Т. 99. – С. 98.
162. Морозов, Н.А. Патент РФ №2506476 «Поршневой магнитожидкостный амортизатор» / Н.А. Морозов, С.А. Нестеров. МПК F16F 9/53, МПК F16F 6/00 2014.
163. Гусев, Е.П. Патент РФ № 2232316 «Магнитореологический амортизатор» / Е.П. Гусев, А.М. Плотников, С.Ю. Воеводов. МПК F16F 9/53, 2004 г.
164. Корчагин, А.Б. Патент РФ №2449188 «Прототип» / А.Б. Корчагин, В.В. Шалай, В.Н. Бельков, Г.С. Аверьянов, Р.Н. Хамитов. МПК F16F 9/08, МПК F16F 9/53, 2012 г.

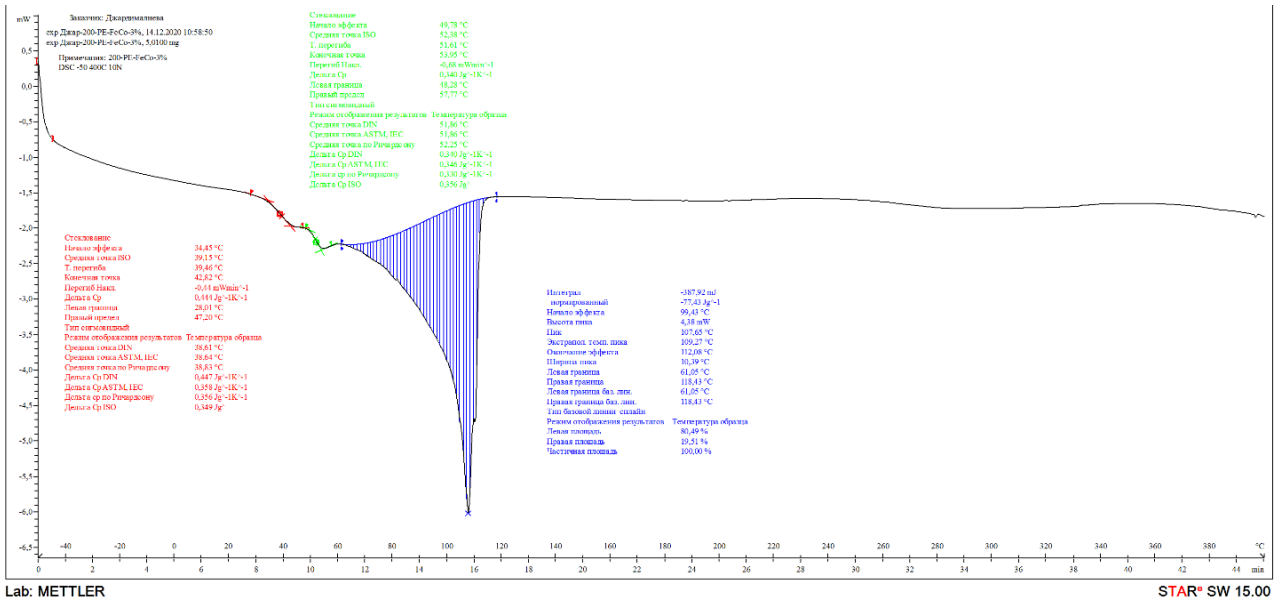


Рисунок 1П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 3% FeCoPolyAAm

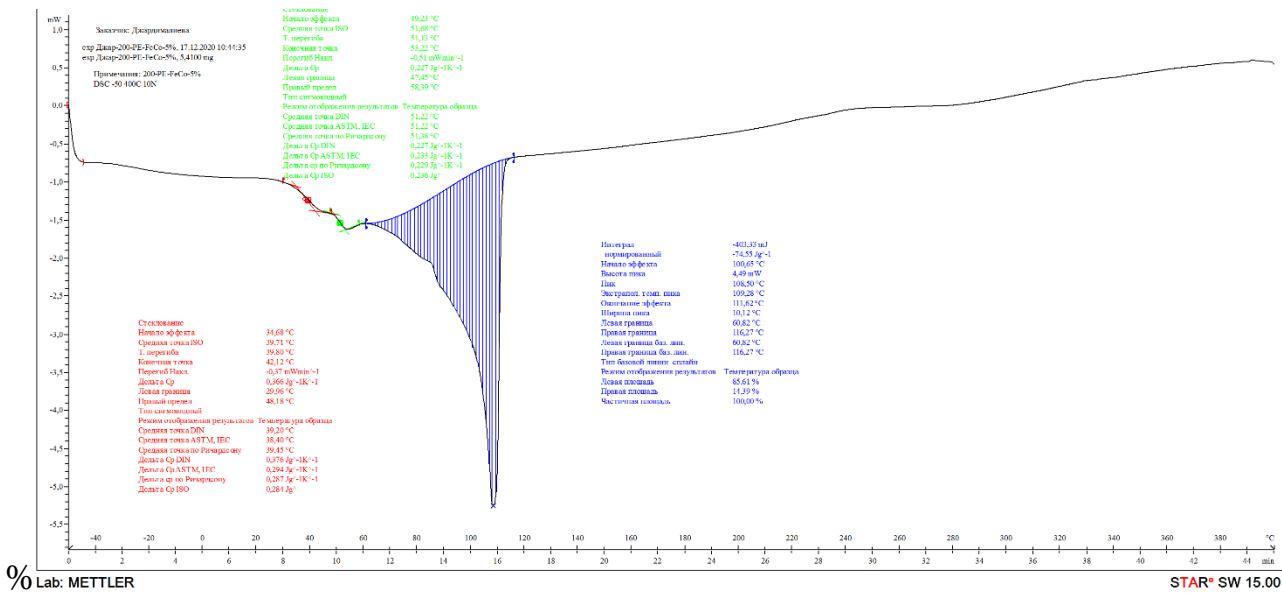


Рисунок 2П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 5% FeCoPolyAAm

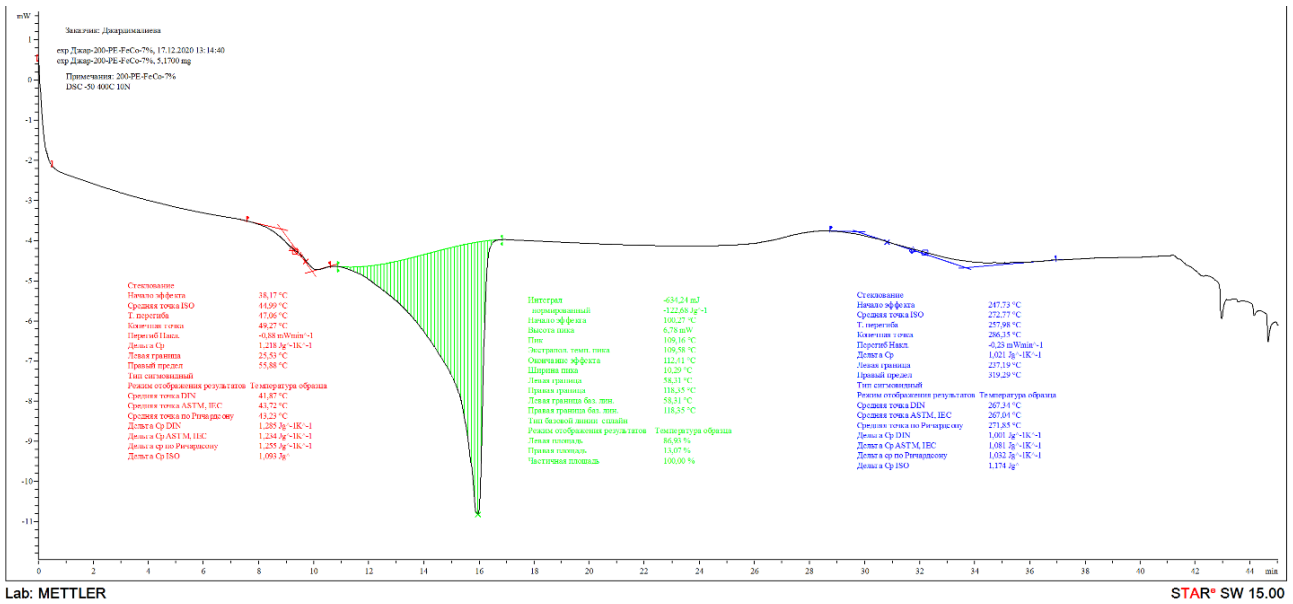


Рисунок 3П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных

7% FeCoPolyAAm

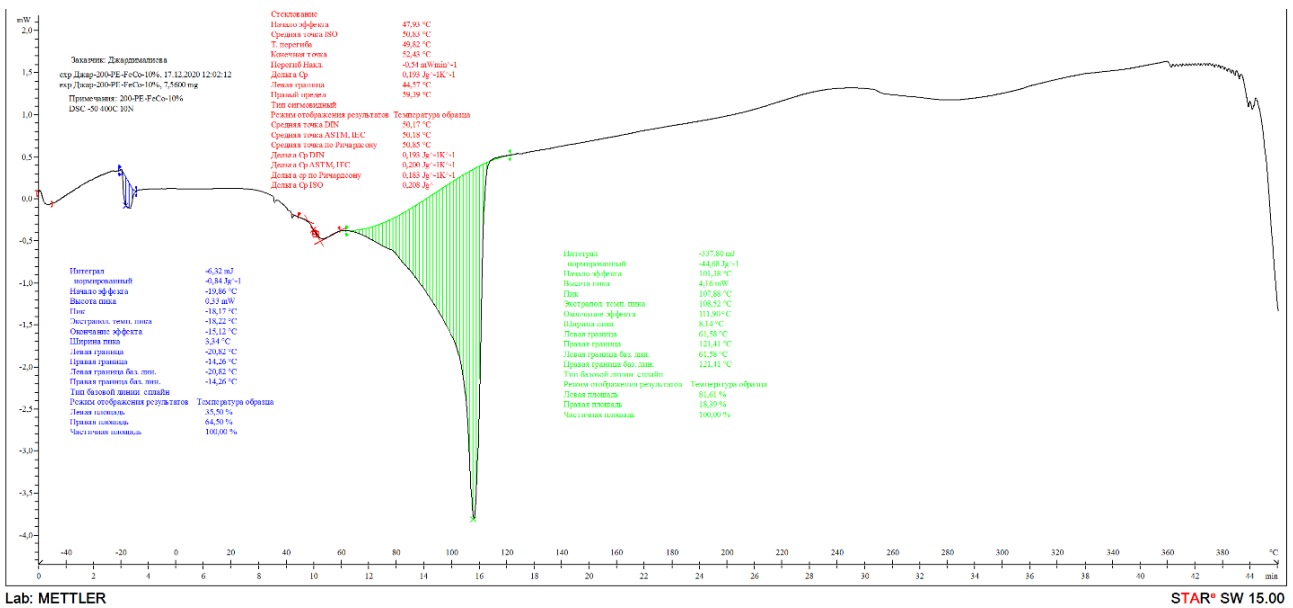


Рисунок 4П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных

10% FeCoPolyAAm

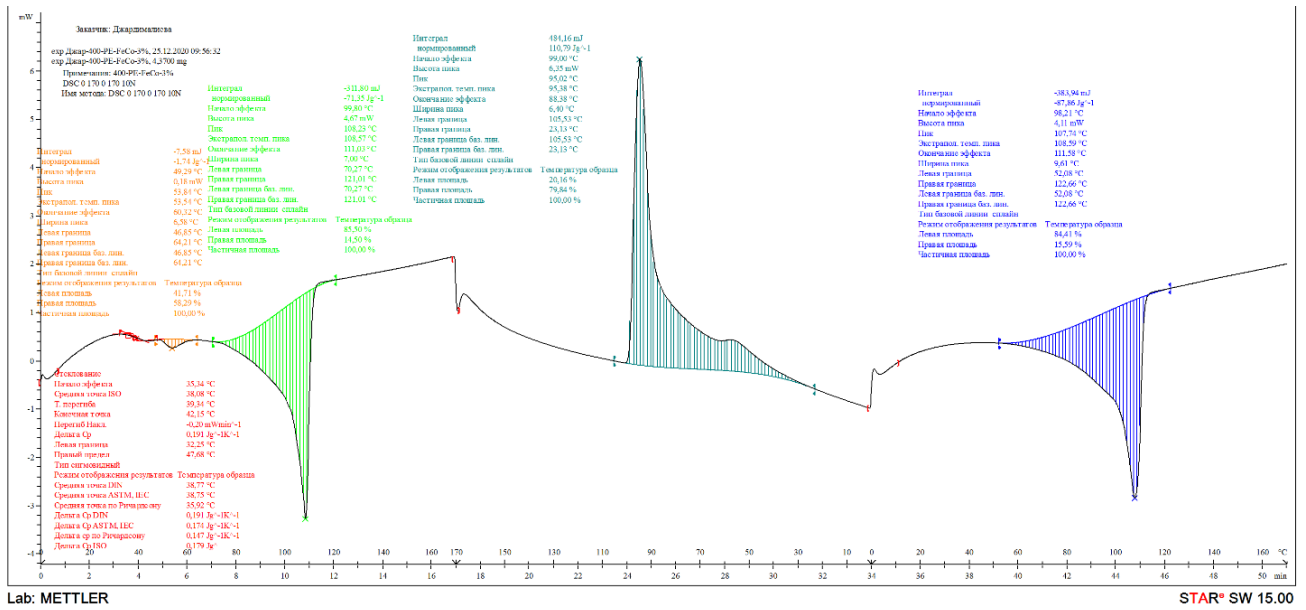


Рисунок 5П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 3% FeCo/C-N

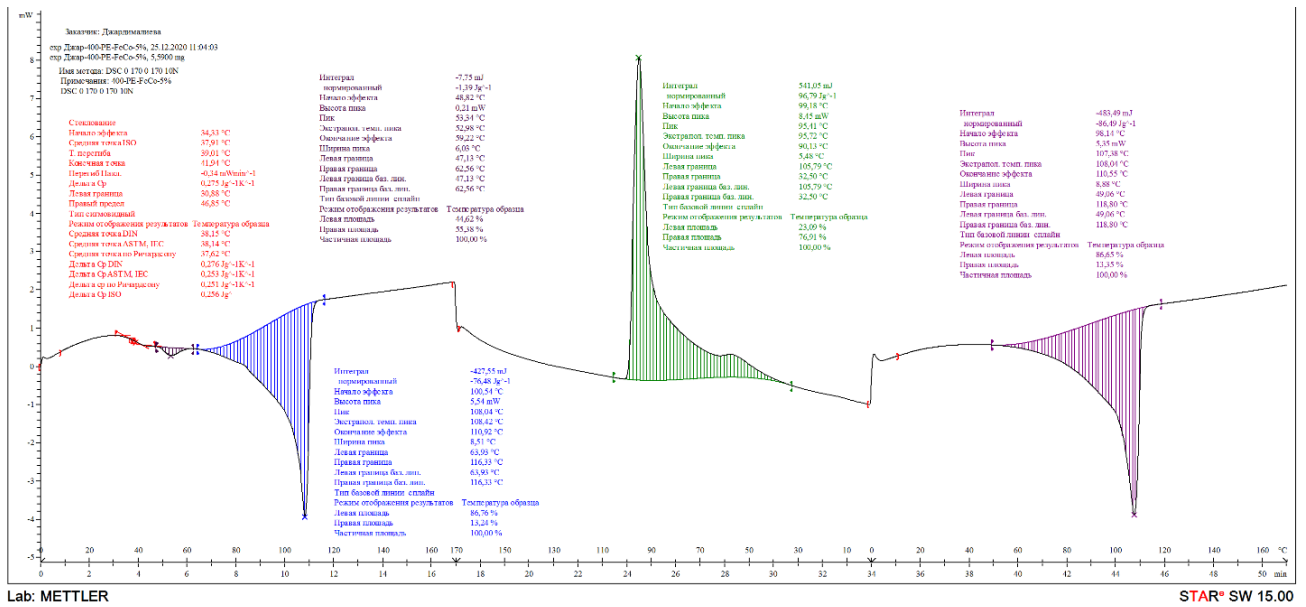


Рисунок 6П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 5% FeCo/C-N

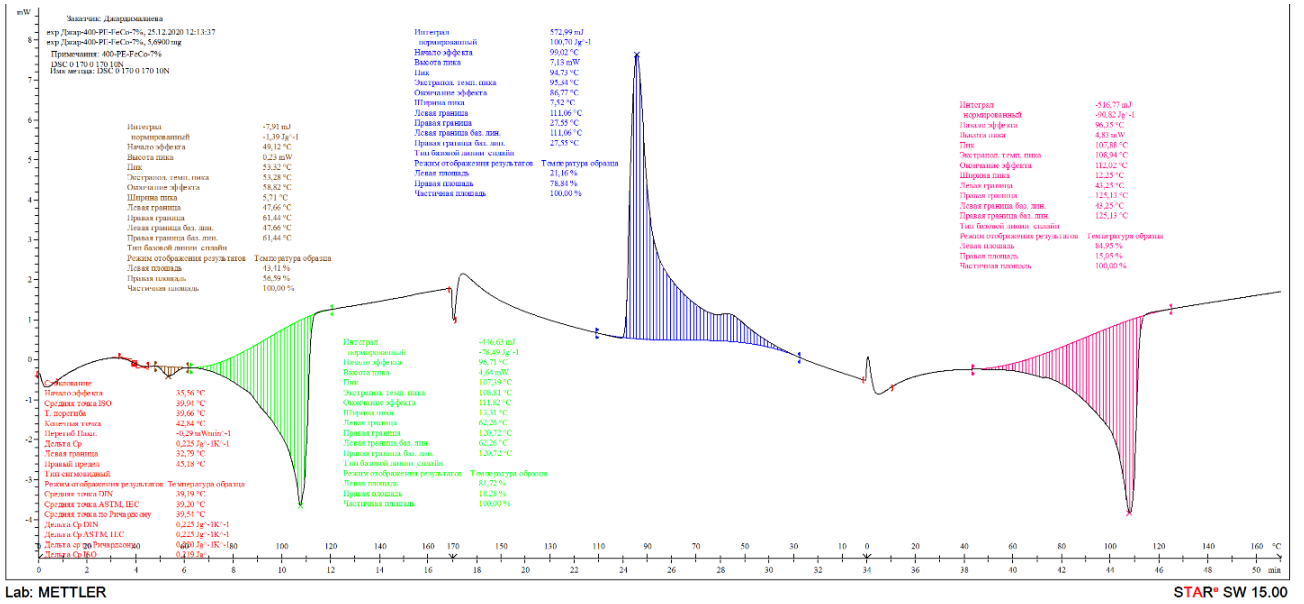


Рисунок 7П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 7% FeCo/C-N

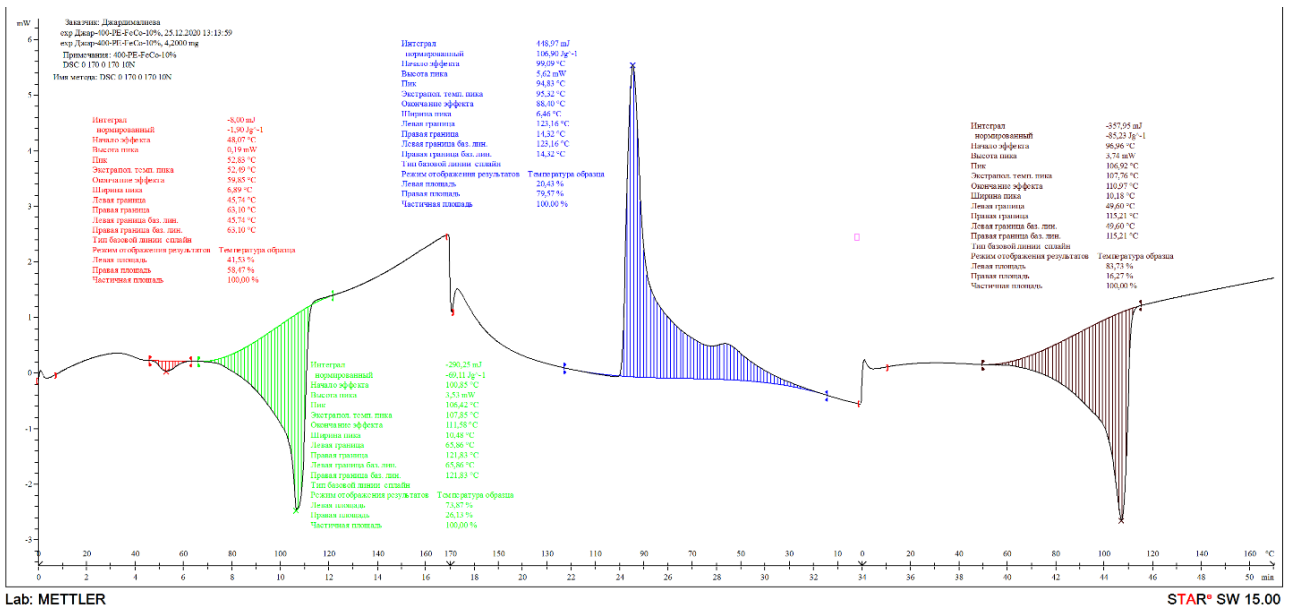


Рисунок 8П – Данные ДСК анализа композитов на основе ПЭВД, наполненных 10% FeCo/C-N

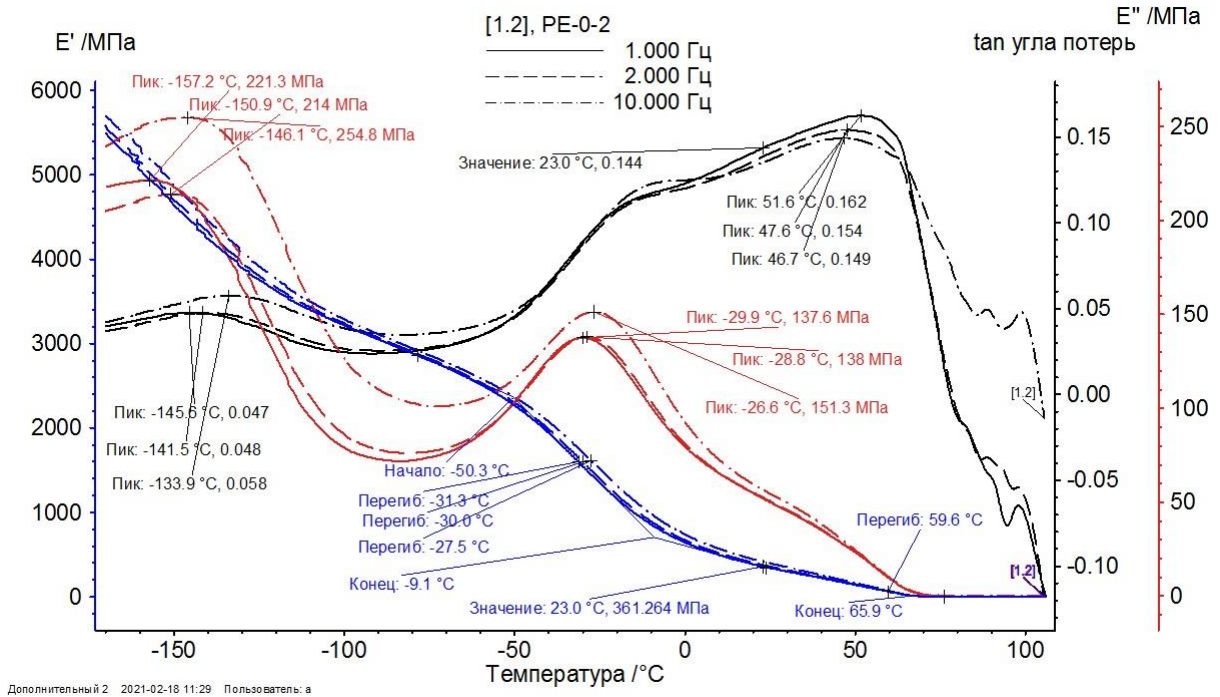


Рисунок 9П – Данные ДМА анализа ПЭВД матрицы без наполнителя (частоты – 1, 2, 10 Гц)

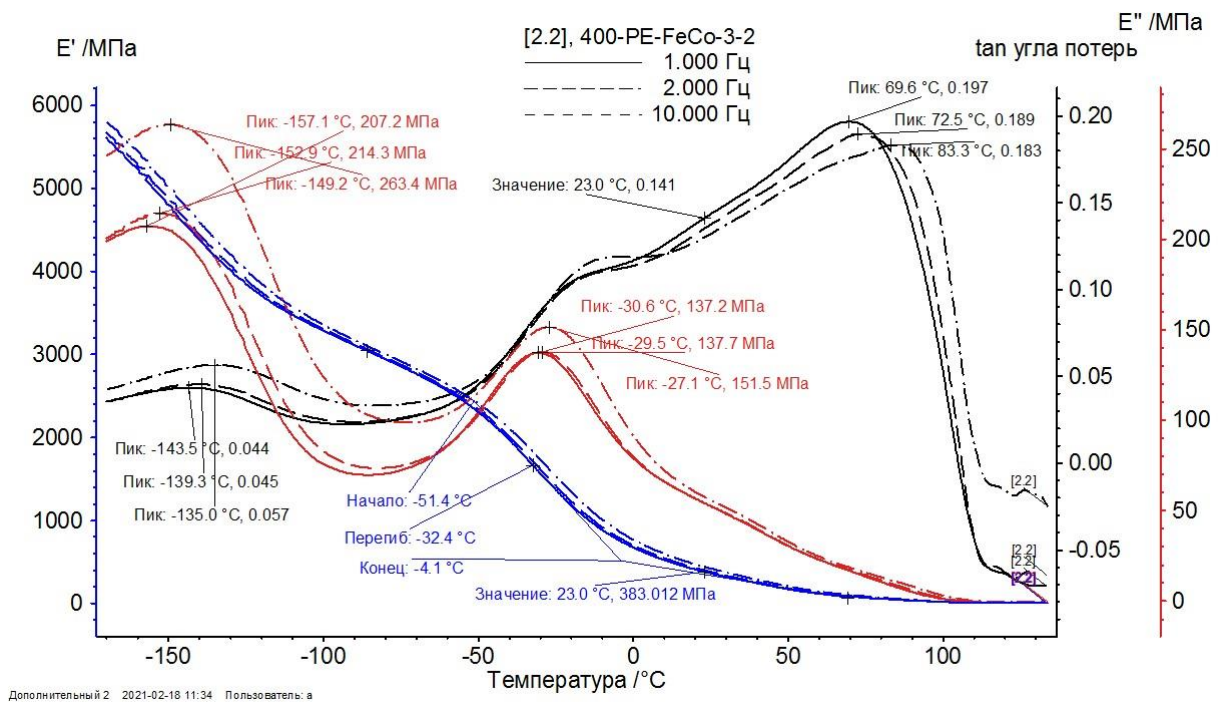


Рисунок 10П – Данные ДМА анализа ПЭВД матриц, наполненных 3% FeCo/C-N (частоты – 1, 2, 10 Гц)

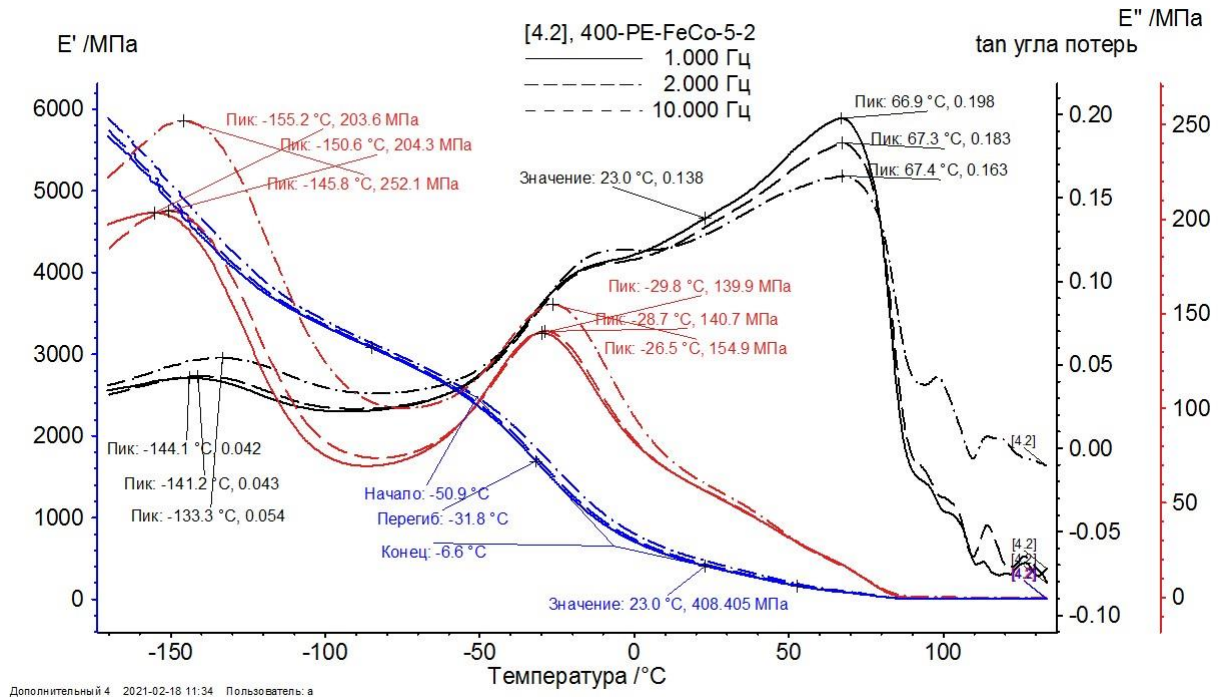


Рис. 11П – Данные ДМА анализа ПЭВД матриц, наполненных 5% FeCo/C-N (частоты – 1, 2, 10 Гц)

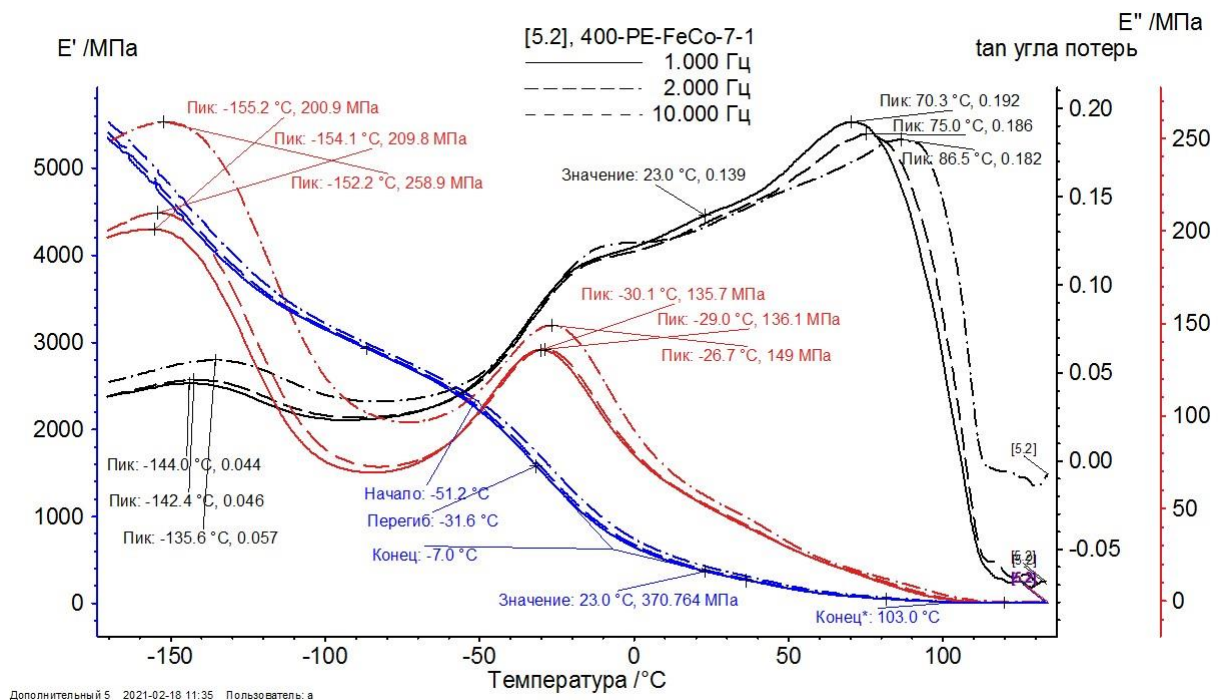


Рис. 12П – Данные ДМА анализа ПЭВД матриц, наполненных 7% FeCo/C-N (частоты – 1, 2, 10 Гц)

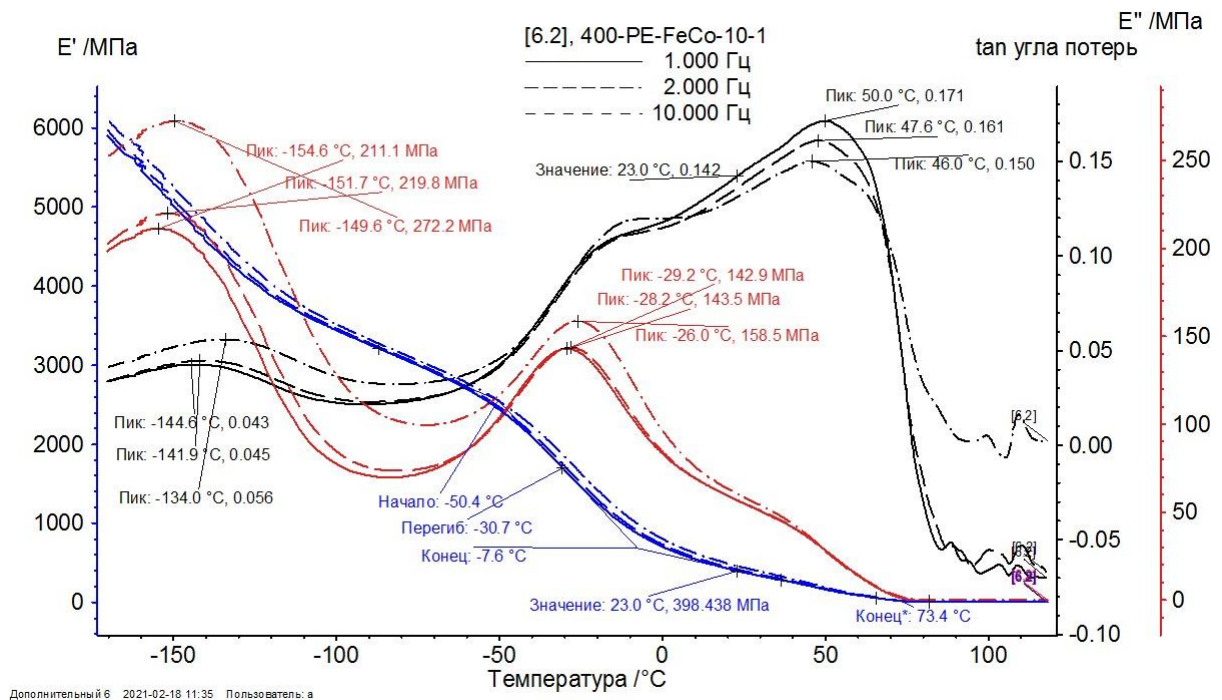


Рис. 13П – Данные ДМА анализа ПЭВД матриц, наполненных 10% FeCo/C-N (частоты – 1, 2, 10 Гц)

3dbio
3d биопринтинг солюшенс
создавая возможности будущего

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
Частного учреждения Лаборатории
биотехнологических исследований
«3Д Биопринтинг Солюшенс»
М.С. Баканов
«4» октября 2021 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Айдемир Тимура на тему «Композиты на основе наночастиц FeCo: получение, структура и свойства»

Настоящим актом подтверждаем, что предложенный Айдемир Т. метод получения магнитоактивных композиционных материалов, на основе биметаллических наночастиц FeCo и полимерного связующего, приняты к внедрению в экспериментальное производство систем 3-х мерной биопечати.

Применение полученных композитов позволило снизить вибрационные нагрузки в конструкциях 3D биоприинтеров, где разработанный материал выполняет антифрикционную и демпфирующую функции в узлах трения-скольжения.

Главный конструктор
«3Д Биопринтинг Солюшенс»

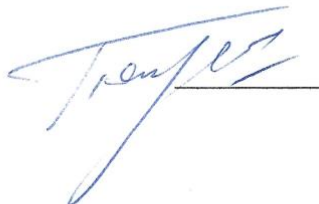
 С.В. Петров

Рис. 14П – Акт подтверждающий внедрение результатов исследований проведенных в работе


РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ		(19) RU (11) 2 769 591 (13) C1
		(51) МПК <i>F16F 9/53</i> (2006.01)
ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ		
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ		
(52) СПК <i>F16F 9/535</i> (2022.02)		
<p>(21)(22) Заявка: 2021123385, 05.08.2021</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 05.08.2021</p> <p>Дата регистрации: 04.04.2022</p> <p>Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 05.08.2021</p> <p>(45) Опубликовано: 04.04.2022 Бюл. № 10</p> <p>Адрес для переписки: 125040, Москва, Ленинградский просп. 7, стр. 1, ФГБУН ИПРИМ РАН</p>	<p>(72) Автор(ы): Айдемир Тимур (RU), Данилин Александр Николаевич (RU), Джардималиева Гульжиан Искаковна (RU), Кыдралиева Камиля Асылбековна (RU), Левин Юрий Константинович (RU)</p> <p>(73) Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики Российской академии наук (ИПРИМ РАН) (RU)</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2449188 C2, 27.04.2012. SU 1252567 A1, 23.08.1986. US 8453806 B2, 04.06.2013. CN 107725663 A, 23.02.2018.</p>	RU 2 7 6 9 5 9 1 C 1
<p>(54) Магнитореологический демпфер</p> <p>(57) Реферат: Изобретение относится к области машиностроения. Демпфер содержит корпус с магнитной жидкостью. В корпусе размещены гидравлическая камера, полый шток, компенсационная камера и разделительный поршень. Корпус снабжен перегородкой, которая в пристеночной зоне имеет отверстия и отделяет первый отсек круглого сечения от второго отсека</p>	<p>кольцевого сечения гидравлической камеры. Под перегородкой соосно корпусу установлена втулка с размещенным внутри нее разделительным поршнем. Под втулкой в компенсационной камере установлена пружина. Напротив отверстий у внешней стенки корпуса установлены постоянные магниты, встроенные в общую подвижную раму. 5 з.п. ф-лы, 1 ил.</p>	RU 2 7 6 9 5 9 1 C 1
Стр.: 1		

Рис. 15П – Титульный лист патента на изобретение