

На правах рукописи



Ушаков Анатолий Васильевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
НАНОДИСПЕРСНЫХ И НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В
ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

КРАСНОЯРСК 2016 г.

Работа выполнена в научно-образовательном центре (кафедре) ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск.

Научный консультант

доктор технических наук, профессор
Лепешев Анатолий Александрович

Официальные оппоненты:

Кудинов Владимир Владимирович, доктор
технических наук, профессор,
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
имени А.А.Байкова РАН,
лаборатория физикохимии и технологии покрытий,
главный научный сотрудник.

Порозова Светлана Евгеньевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»,
кафедра «Материалы, технология и конструирование
машин», профессор.

Ноздрин Игорь Викторович
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет»,
кафедра «Металлургия цветных металлов и
химическая технология», профессор.

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится 8 декабря 2016 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.099.19 на базе Сибирского федерального университета по адресу: 660041, г. Красноярск, проспект Свободный, 82, стр. 6, ауд. 3-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО Сибирский федеральный университет <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан 3 ноября 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного

совета



Карпов Игорь Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

В настоящее время в науке и промышленности наблюдается повышенный интерес в изучении, разработке и применения наноразмерных материалов. Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами: многокомпонентная керамика, металлокерамика, а также катализаторы, сорбенты, пигменты, селективные газопоглотители, присадки к смазочным маслам, магнитные жидкости и магнитные носители записи информации, модификаторы порошков, абразивов, транспорт лекарственных форм и т. д. При изготовлении наноразмерных частиц выделяют требования, связанные с потребностями массового производства и применение наноразмерных сред. Основные требования заключаются в том, что метод должен позволять получать наноразмерные частицы в широком (от 1 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда есть возможность мониторинга и управления параметрами процесса. В процессе производства необходимо защитить поверхность частиц покрытиями (оболочками), которые предотвращают самопроизвольное агломерирование и обеспечивают физико-химическую и электрическую изоляцию. Другая группа требований состоит в том, что метод должен быть высокопроизводительным, экономически эффективным, обеспечивая воспроизводимое получение порошков контролируемого состава и др. Несмотря на большое разнообразие способов получения нанодисперсных материалов, наиболее эффективным остается газофазный синтез, в частности метод испарения-конденсации, удовлетворяющий большинству требований. Основной причиной сдерживания широкого применения данного метода является низкая производительность из-за отсутствия эффективных недорогих испарителей, многоступенчатость процесса из-за необходимости консервации и хранения полученных полуфабрикатов, сильная агломерация частиц, слабая управляемость процесса синтеза многофазных систем. Внедрение вакуумно-плазменных технологических процессов открывает принципиально новые возможности в технологии получения нанодисперсных материалов: высокую чистоту, необходимую для синтеза нанодисперсных материалов, широкие возможности для генерации активной плазмы, которой можно управлять с помощью электрических и магнитных полей с последующим получением нанодисперсных материалов методом конденсации из плазменной фазы. Кроме того, такие параметры, как высокие температура и степень ионизации плазмы, оказывают значительное влияние на дисперсность получаемых нанодисперсных материалов. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволяет получать различные структуры конкретного материала как аморфные, так и кристаллические, размер и форма кристаллов, также меняются с энергией. Смешивание нескольких активных плазм открывается возможность проведения плазмохимических реакций прямого синтеза сложных веществ, причем реакции происходят без выхода побочных продуктов. Однако остается большой ряд нерешенных проблем: широкое дисперсионное

распределение наночастиц из-за присутствия в плазме крупных капель, отсутствие математических моделей процессов испарения и конденсации в плазме дугового разряда низкого давления, недостаточная изученность направленного плазмохимического синтеза в различных реакционных средах.

Следовательно, задача исследования процессов получения нанодисперсных и нанокпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления и исследования их физико-химических и технологических свойств является актуальной.

Работа выполнялась в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014- 2020 годы» по теме «Разработка технологии, конструкции и изготовление радиационно-стимулированного источника повышенного постоянного и импульсного напряжения на основе высокообогащенного изотопа никеля-63» (соглашение 14.577.21.0117), по теме «Прикладные научные исследования для разработки имитационно-натурных исследовательских комплексов мощных бортовых энергетических установок и систем аккумулирования энергии космических аппаратов» (соглашение 14.577.21.0082), проекта РФФИ № 15-08-02132 по теме «Исследование вакуумных плазмохимических процессов испарения и конденсации материала в пароплазменных потоках с последующим формированием наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами», проекта № 11.370.2014/К, выполняемого в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Физико-химические и технологические принципы синтеза наноквазикристаллических материалов на основе Al-Cu-Fe при плазменном распылении и создания на их основе новых композиционных материалов различного функционального назначения», проекта № 11.1287.2014/К, выполняемого в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по теме «Физико-химические и технологические принципы плазменного напыления аморфных и нанокристаллических ферритов и композиций на их основе», проекта РФ № 16-19-10054 по теме «Исследование процессов вакуумно-плазменного формирования искусственных центров пиннинга в ВТСП керамике и создание на её основе активных элементов силовой электротехники нового поколения».

Цель работы. Разработка научных основ направленного плазмохимического синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в плазме дугового разряда низкого давления в различных реакционных средах и исследование их уникальных физико-химических и технологических свойств.

Для достижения этой цели решались следующие **задачи**:

1. Создание высокопроизводительного плазмохимического комплекса для синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов, обеспечивающего плазменно-дуговое испарение токопроводящих материалов, проведение управляемых плазмохимических реакций в контролируемой реакционной среде, плазменную обработку порошковых материалов и осаждения на их поверхности получаемых наночастиц.

2. Выявление влияния основных технологических параметров (давление и сорт газовой смеси, геометрические параметры плазмохимического реактора, магнитное поле, состояния и температуры катода и т.д.) на дисперсность, кристалличность, морфологию и фазовый состав получаемых наночастиц.

3. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса зарождения и роста наночастиц в паро-плазменной фазе прикатодной области вакуумной дуги и оценка вклада парового и кластерного механизма конденсации.

4. Экспериментальное обоснование выбора наиболее значимых технологических параметров и моделирование физических процессов прикатодной области, подтверждающей решающее влияние этих параметров на синтез нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления.

5. Получение нанодисперсных материалов на основе тугоплавких неорганических соединений в различных реакционных средах, исследование их уникальных физико-химических и технологических свойств.

6. Создание нанокпозиционных материалов на основе получаемых наноматериалов плазмохимического синтеза.

Научная новизна.

1. Установлена корреляционная связь между зависимостями вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц и напряжения на разрядном промежутке дугового испарителя от давления газовой смеси на основе кислорода, азота, ацетилена и аргона в плазмохимическом реакторе. В диапазоне давлений 10-200 Па полученные зависимости аппроксимируются кривой Пашена.

2. Предложена математическая модель физических процессов в прикатодной области вакуумной дуги. Показано, что термические процессы поддерживаются искровыми разрядами в среде металлического пара материала катода с образованием лавинно-стримерного перехода и для разработки технологии достаточно учитывать только параметр подобия pd .

3. При помощи исследования удельной поверхности нанопорошков, микроскопического исследования распределения наночастиц по размерам и математического моделирования процессов теплообмена капли в прикатодной области вакуумной дуги установлен механизм смешанного коагуляционного и диффузионного формирования наночастиц из кластерной плазмы и пересыщенного пара.

4. Установлен механизм влияния теплового состояния катода на дисперсность получаемых наноматериалов. Уменьшение дисперсности наноматериалов связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

5. Выявлена роль концентрации и сорта реакционного газа в газовой смеси на формирование кристаллических фаз нанодисперсных материалов плазмохимического синтеза. Снижение концентрации кислорода приводит к увеличению выхода низкотемпературных фаз β -TiO₂, m -ZrO₂ и Cu₂O.

Применение углеводов с высоким отношением С/Н приводит к увеличению выхода насыщенных углеродом карбидных фаз и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках.

6. Показано, что введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в поликристаллические ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ приводит к созданию композитов нового типа с наноразмерными дефектами в виде капель и усов. Изучение сверхпроводящих свойств полученных композитов выявило существенное увеличение плотности критического тока и пик эффект в области сильных магнитных полей.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для оценки взаимодействия крупных капель с нагретым буферным газом в прикатодной области дугового разряда низкого давления.

2. Предложена программа для ЭВМ, позволяющая оценить эффективность разрабатываемых плазменно-дуговых испарителей для синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов.

3. Разработана математическая модель, предложена программа для ЭВМ и найдено численное решение системы дифференциальных уравнений в частных производных для изучения физических процессов прикатодной области вакуумной дуги.

4. Создан плазмохимический реактор низкого давления для синтеза нанодисперсных материалов металлов, сплавов и химических соединений.

5. Разработана конструкция модуля для получения нанокпозиционных порошковых материалов.

6. Определены технологические параметры для синтеза нанодисперсных и нанокпозиционных материалов.

7. Предложены способ (патент №2468989) и устройство (патент № 2167743) для получения нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления, способ (патент № 2477763) и устройство (патенты № 2486990, №2556185) для получения нанокпозиционных порошковых материалов.

8. Определены области применимости наноматериалов плазмохимического синтеза в области создания фотокаталитических материалов, нанокпозиционных сверхпроводящих порошковых материалов.

Реализация результатов

1. Опытно-промышленная установка, комплекс плазмохимического синтеза и анализа наноструктур (ГК № 16.518.11.7107) и технологии получения нанодисперсных и нанокпозиционных материалов реализованы в научно-исследовательской лаборатории кафедры ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии» при ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

2. Результаты работы были использованы для получения нанопорошков металлов и тугоплавких химических соединений при выполнении контракта с

INTAS-AIRBUS Toulouse France, АО «Информационные спутниковые системы» г. Железногорск Красноярского края, министерством образования и науки Российской Федерации г. Москва.

3. Полученные нанокomпозиционные материалы были использованы при выполнении контракта с Институтом физики им. Л. В. Киренского СО РАН, ООО «Сибцветметремонт» г. Красноярск.

4. Полученные научные результаты были использованы при подготовке монографии, учебных пособий и учебно-методических материалов, в проведениях занятий по курсам лекций «Материалы авиационной и космической техники», «Получение и свойства порошков и волокон», «Обработка материалов концентрированными потоками энергии» в ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

Методология и методы исследования

Работа выполнена с применением современных методов теоретических, экспериментальных исследований процессов вакуумного плазмохимического синтеза, конструкторско-технологических разработок вакуумного плазменно-дугового оборудования, исследований физико-химических и технологических свойств получаемых нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов: компьютерное моделирование плазменно-дуговых испарителей, физических процессов прикатодной области вакуумной дуги, взаимодействия микрокапельной фракции с нагретым буферным газом, зондовая диагностика дугового испарителя, методы математической статистической обработки результатов, физико-химические анализы (просвечивающая и растровая микроскопия, рентгенофазовый анализ, БЭТ по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, термодериватография, энергодисперсионная спектрометрия, ИК-спектрометрия).

Степень достоверности

Достоверность полученных научно-технических и технологических решений, выводов и модельных представлений доказана проведенным анализом существующих методов и подходов, обоснованностью поставленной задачи, применением известных и проверенных методов теоретических и экспериментальных исследований, согласованностью полученных экспериментальных и модельных представлений, а также многочисленными практическими применениями.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Для получения нанодисперсных тугоплавких химических соединений и нанокomпозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления разработан плазмохимический реактор с импульсным дуговым испарителем со следующими характеристиками: длительность импульсного разряда 250 мкс, ток до 2,3 кА, ток постоянного разряда от 20 до 500 А.

2. Дисперсность, кристалличность, морфология и фазовый состав получаемых наноматериалов зависит от следующих технологических параметров: увеличение давления смеси реакционного и буферного газов от 10 до 150 Па приводит к изменению среднего размера наночастиц TiO_2 от 27,8 до 9,4 нм.; увеличение температуры титанового катода от 300 до 1100 К приводит

к изменению среднего размера наночастиц TiO_2 от 10 до 23 нм; изменение концентрации кислорода в газовой смеси от 40 до 10 объем.% приводит к увеличению производительности плазмохимического реактора с медным катодом с 21 до 35 г/час и содержания наночастиц Cu_2O от 12 до 98%.

3. Микрокапельная фракция, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем наиболее оптимальное давление находится в области 100 Па.

4. Дуговой разряд представляет собой серию искровых разрядов с образованием электронной лавины и стримерного канала. К дуговому разряду низкого давления применима теория подобия с параметром pd и для разработки технологии достаточно учитывать только давление газовой смеси. Особенность искровых разрядов в катодном пятне в отличие от искровых разрядов в газах, заключается в том, что процесс развивается в узкой прикатодной области в парах металла высокого давления. Однако ионизационные процессы также развиваются преимущественно благодаря ударной ионизации.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является обобщением исследований автора, выполненных в период с 1999 года в лаборатории ПНИЛ УДМ Красноярского государственного технического университета и в научно-исследовательской лаборатории кафедры ЮНЕСКО «Новые материалы и технологии» при ФГАОУ ВО Сибирского федерального университета. Автор внес определяющий вклад в постановку задач, выбор направлений и методов исследований, анализ и интерпретацию полученных результатов. Автором выдвинуты защищаемые научные положения, сделаны выводы и даны рекомендации по результатам исследований. Обсуждение задач исследований, методов их решения и результатов проводилось совместно с соавторами.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности ВАК 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы.

п.1. Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон (в том числе и наноразмерных) из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных, органических и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика фазовых превращений в частицах, волокнах и наноразмерных порошковых материалах.

п.4. Теоретические и экспериментальные исследования процессов взаимодействия высокоэнергетических потоков заряженных и нейтральных частиц с поверхностью материалов и композитов, разработка технологии и оборудования.

п.5. Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных полуфабрикатов и изделий, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, полученных методом порошковой металлургии или другими способами.

п.6. Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях, симпозиумах, научных семинарах и совещаниях: Межрегиональной конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (5–7 октября 1999 г. Красноярск); Всероссийской научно-практической конференции «Достижения науки и техники-развитию сибирских регионов» (24–26 марта 1999г., Красноярск); V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (9–13 октября 2000 г., Екатеринбург); Пятой Всероссийской конференции, проводимой в составе 1-го международного Аэрокосмического салона. (Красноярск: САА, 2001), VI Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (19–23 августа 2002 г., Томск); Научно-практическая конференция и выставка «ИННОВАЦИИ РАН - 2010» (Казань, 2010 г.), VIII Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Казахстан, Алматы, 2011 г.), VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием, (9–12 сентября 2012 года, Бийск), Решетневские чтения: материалы XVII Междунар. науч. конф., посвящ. памяти генер. конструктора ракет.-космич. систем акад. М.Ф. Решетнева (12-14 ноября 2013 г., Красноярск), Современные материалы, техника и технология: матер. 3 Междунар. науч.-практ. Конф. (27 декабря 2013 г.)/ редкол.: Горохов А.А.: Юго-Зап. Гос. Ун-т. В 3-х т. Т. 3. (Курск. 2013-2014 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 1 монография, 41 статья в периодических изданиях, рекомендованных ВАК, 6 патентов РФ и 3 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести разделов, заключения и приложения. Изложена на 288 страницах, содержит 67 рисунков, 20 таблиц, список литературы из 215 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи работы. Изложена научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области получения нанодисперсных порошков металлов и химических соединений и изучения их свойств. Приведен обзор способов получения нанопорошков, рассмотрены их преимущества и недостатки. Изучена проблема получения близких по размеру слабо агрегированных наночастиц и сохранения

наноразмеров и монофракционности. Для управления процессом синтеза проведен анализ существующих моделей наночастиц. Показано, что основной причиной агрегации наночастиц и изменение их кристаллической структуры является взаимодействие с окружающей средой. Представлен обзор современных представлений о процессах в вакуумной дуге. Для создания плазмохимического реактора и изучения влияния основных технологических параметров на синтез наночастиц изучены основные виды технологических плазменных устройств, и модельные представления о физических процессах вакуумной дуги. Показано, что, несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время не существует единой теории вакуумной дуги.

Обоснованы цель работы и основные задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию общих методик измерения свойств получаемых образцов, опытно-промышленной установки для получения нанодисперсных и нанокomпозиционных материалов. При создании установки исходили из следующих соображений: мощность испарителя должна быть не менее 20 кВт, чтобы обеспечить высокую производительность, анод должен иметь большую прозрачность для исключения потерь испаряемого материала, реактор должен работать при давлении форвакуума (1-200 Па), испаритель должен работать в стационарном и квазистационарном (импульсном) режиме для обеспечения высокого КПД, система газонапуска должна обеспечивать точную подачу реакционного и буферного газа, причем газ для плазмохимических реакций должен подаваться через устройство распределения в испарителе. На рисунке 1 представлен плазмохимический реактор. При создании технологической оснастки для получения нанокomпозиционных материалов учитывались следующие условия: в процессе вакуумно-плазменной модификации изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала, причем только очень тонкий (1-1000 нм) приповерхностный слой, физико-химические, механические и электрофизические свойства модифицируемого материала при этом не изменяются; модификация поверхности порошковых материалов должна приводить к существенной очистке поверхности от различного рода загрязнений и улучшению гидрофильных свойств поверхности обрабатываемых материалов, что приводит к высоким адгезионным свойствам поверхности модифицированных материалов; нанодисперсный наполнитель должен равномерно распределяться в порошковой матрице; перемешивание должно осуществляться по «сухому» типу; дисперсность обрабатываемых порошковых материалов должна обеспечиваться от 50 нм до 50 мкм.

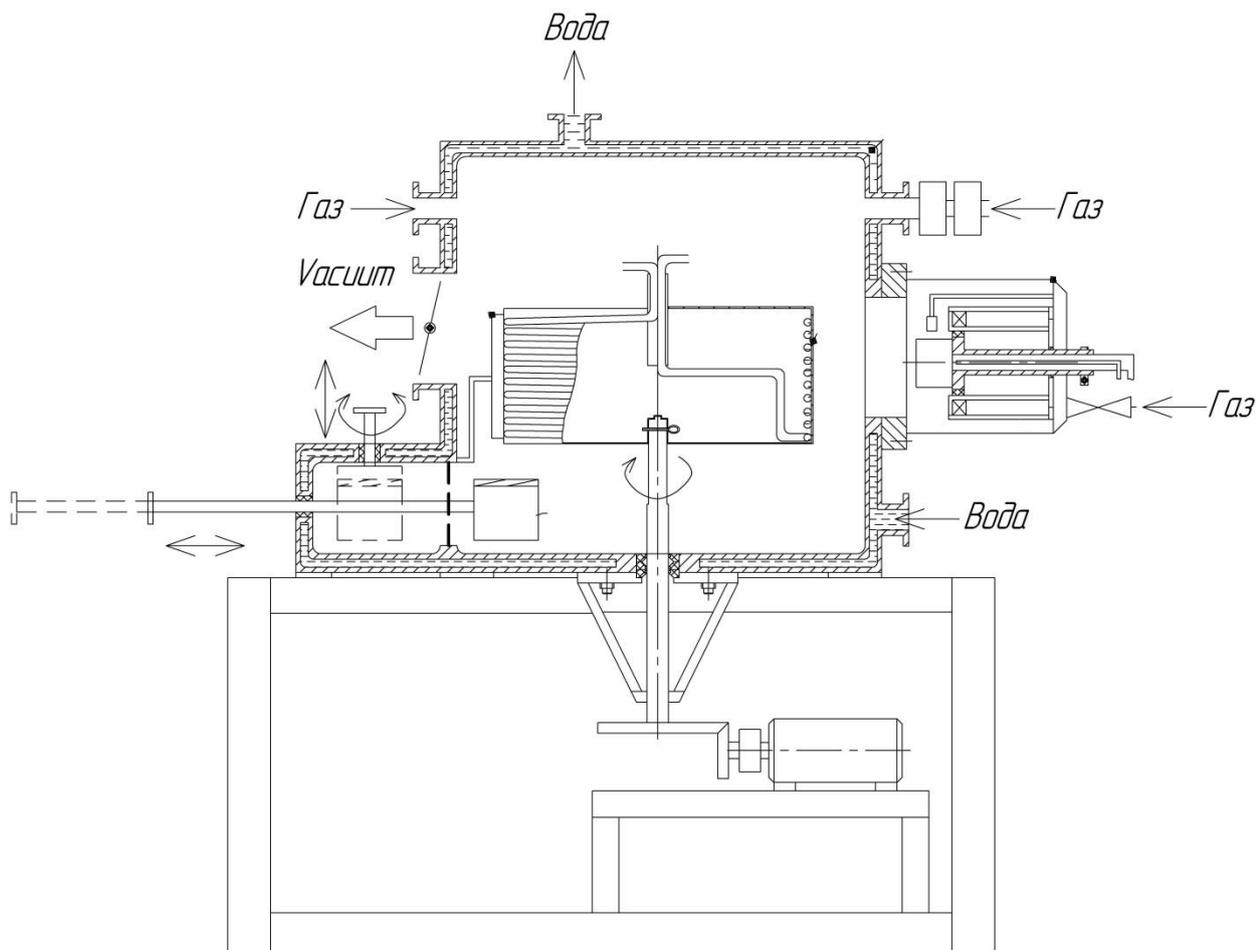


Рисунок 1. – Плазмохимический реактор для получения нанодисперсных материалов в плазме дугового разряда низкого давления

В таблице 1 представлены основные характеристики плазмохимического реактора.

Таблица 1

Основные характеристики плазмохимического реактора

Наименование основных параметров и характеристик	Норма параметров и характеристик
1. Количество испарителей, шт.	1
2. Предельно допустимая температура катода, К	1100
3. Предельная допустимая температура устройства конденсации и съема порошка, К	300
4. Предельно допустимое количество примесей материала катода, %	0,01
5. Номинальный ток высоковольтного источника питания дугового испарителя, кА	2,3
6. Диапазон плавного регулирования величины напряжения высоковольтного источника питания дугового испарителя, кВ	1,5-3
7. Ток стационарного разряда, А	20-500

8. Частота импульсного дугового разряда, Гц	100
9. Длительность импульса, мкс	250
10. Амплитуда поджигающего высоковольтного импульса, кВ	25
11. Рабочее давление в камере, Па	10-200
12. Количество устройств для подачи газа	2
13. Рабочий ток устройства подмагничивания, А	0-100
14. Время пассивации полученного нанопорошка, сут.	1
15. Потребляемая мощность, кВт	20

Созданное устройство удовлетворяет всем условиям и позволяет синтезировать нанодисперсные частицы и одновременно модифицировать порошковый материал за один технологический процесс.

Третья глава посвящена исследованию влияния основных технологических параметров на дисперсность, морфологию и фазовый состав получаемых наноматериалов.

На рисунке 3 приведены снимки высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, диаграммы распределения частиц и функции плотности распределения по размерам наночастиц оксида меди, полученных при давлении газовой смеси 30 объемн.%O₂+70%N₂ 50 Па и температуре катода 300 К.

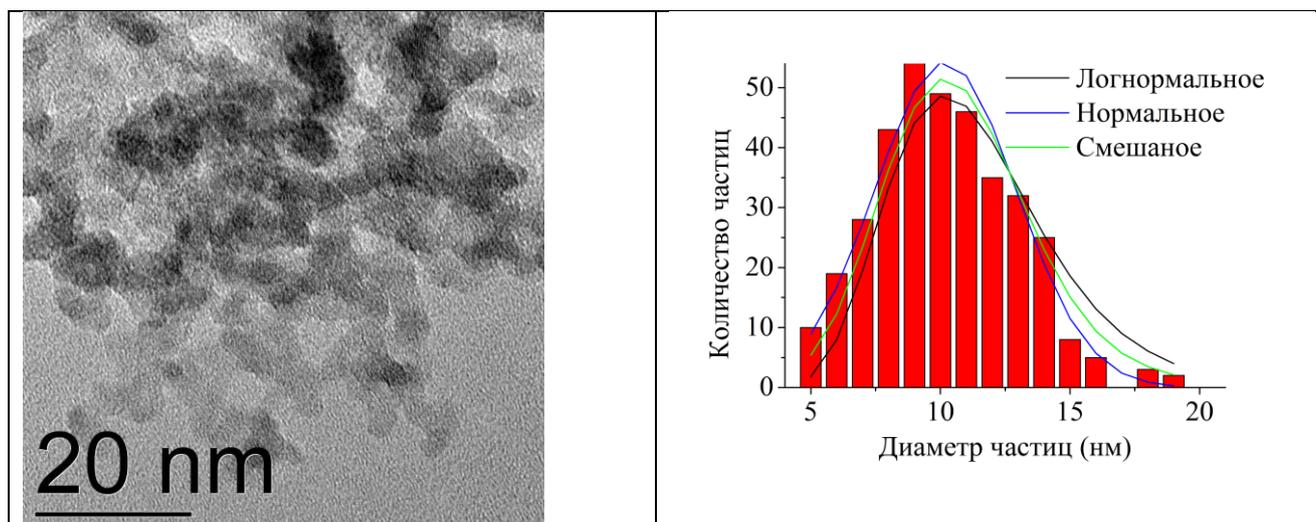


Рисунок 2 ТЕМ фотографии, гистограммы и функции плотности вероятности нанодисперсных порошков CuO, полученные при давлении газовой смеси 30 объемн.%O₂+70%N₂ 50 Па Температура катода 300 К.

Как следует из полученных результатов, порошок CuO представляет собой сильно агломерированные частицы сферической формы. Размеры частиц варьируются в диапазоне от 5 до 20 нм. Самые крупные частицы образуются при давлении газовой смеси 10 Па. Во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. В большей степени логнормальное

распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, напротив, в большей степени нормальное распределение характерно для частиц, полученных при 80 Па. Это говорит о двух конкурирующих механизмах конденсации частиц из пароплазменной фазы: кластерной и паровой. Приведена смешанная функция плотности распределения, представляющая собой сумму функций плотности логнормального и нормального распределения с подгоночными параметрами. Как видно из рисунка данная функция лучше описывает распределение частиц по размерам. Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам приведены в таблице 3. В пользу предложенного механизма конденсации и смешанного вероятностного распределения частиц по размерам говорят три экспериментальных факта. Во-первых, сложный профиль линий рентгеноструктурного анализа всех полученных наноматериалов указывает на то, что распределение частиц по размерам бимодальное. Вклад в уширение спектральных линий дают еще и наночастицы со средним размером ~ 2 нм. В качестве примера на рисунке 3 б) приведена дифрактограмма наночастиц оксида меди. Таким образом, можно говорить о кластерном характере конденсации наночастиц в пароплазменной смеси. Во-вторых, на рисунке 3 представлена типичная HRTEM наночастиц оксида меди.

Таблица 3.

Основные параметры вероятностного распределения частиц по размерам.

Давление газовой смеси, Па	Диапазон частиц, нм	Средний размер частиц, нм	Среднемассовый размер, нм	Среднеквадратичное отклонение	Количество исследованных частиц
10	12-40	24,3	25,9	1,3	350
50	5-19	10,2	10,9	1,3	353
80	3-17	8,9	9,5	1,3	308
150	8-22	13,5	14	1,3	241

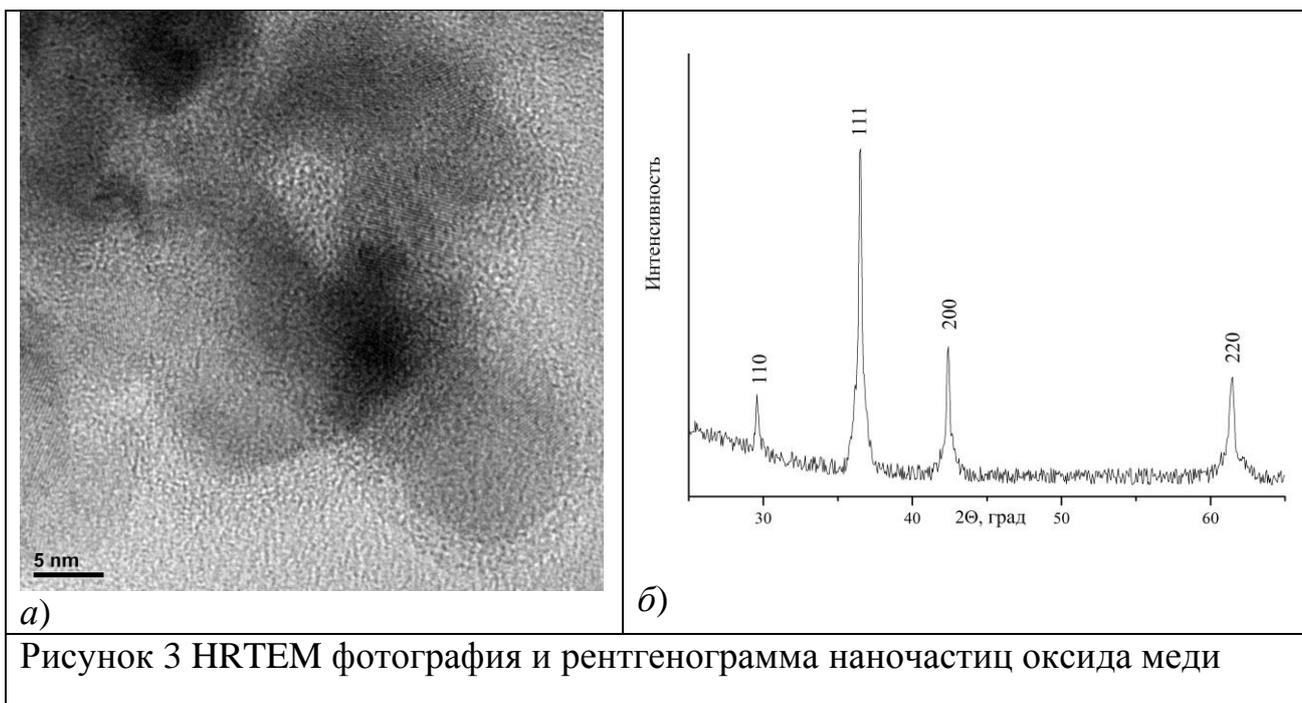


Рисунок 3 HRTEM фотография и рентгенограмма наночастиц оксида меди

Как видно из представленного рисунка частицы имеют неправильную форму, кристаллическую структуру и высаженный на поверхность более мелкий конденсат размером ~ 2 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными при обработке рентгенограмм. В-третьих были проведены исследования удельной поверхности нанопорошка оксида меди методом БЭТ. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $446 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц $d \approx 2$ нм, который хорошо согласуется с микроскопическими и РФА исследованиями.

На рисунке 4 представлены результаты исследования рентгенограмм при помощи программы PowderCell 2.4. Показана зависимость среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) от давления различных газовых смесей. На рисунке 5 приведены зависимости напряжения на разрядном промежутке U от давления газовой смеси P в камере плазмохимического реактора.

Поведение кривых зависимости среднего значения размера нанопорошков, полученного из обработки рентгеноструктурных исследований, от давления газовой смеси для всех химических соединений аналогичны, что говорит о схожем механизме синтеза наночастиц в дуговом разряде низкого давления для охлаждаемого катода.

Как видно из рисунка 4 поведение всех кривых одинаково: постепенное снижение напряжения до точки перегиба и затем рост вплоть до максимального значения давления газовой смеси. Поведение кривых функции напряжения на разрядном промежутке по виду напоминают зависимости среднего значения размера порошков.

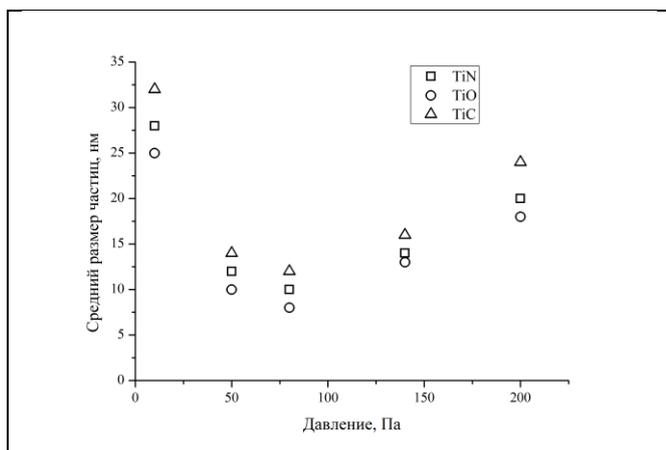


Рисунок 4 Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера частиц от давления газовых смесей.

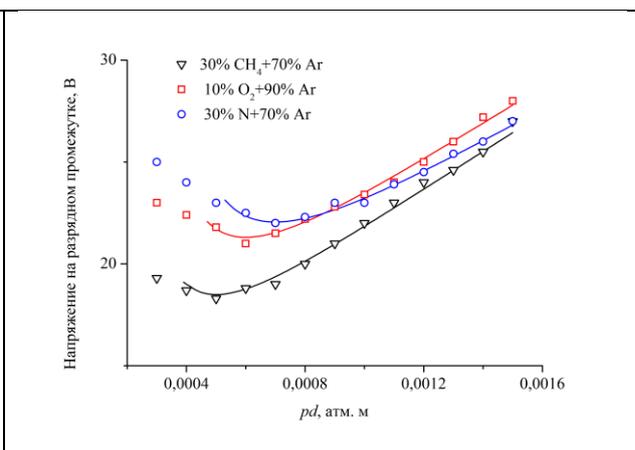


Рисунок 5. Зависимость напряжения на разрядном промежутке дугового плазмодгенератора с титановым катодом от давления газовой смеси на основе аргона в плазмохимическом реакторе.

Необходимо отметить, что измерение напряжения на разрядном промежутке в диапазоне давлений газовой смеси от 10^{-3} Па до 10 Па показало несущественное влияние давления на плазменные процессы и процессы токопереноса. Однако при давлении газовой смеси свыше 10 Па и вплоть до 200 Па наблюдается практически полное совпадение поведения кривых $U(p)$ с предсказанием теории подобия.

Отклонение левой ветви кривой $U(pd)$ от классической кривой Пашена объясняется большим количеством факторов. В нашем случае все измерения проводились стрелочным прибором, усредняющим колебания напряжения на разрядном промежутке, которое в процессе горения дугового разряда изменяется в широких пределах. Измерения при помощи высокоскоростного осциллографа с разрешением не хуже 10^{-9} с показали, что при давлении газовой смеси менее 10 Па амплитуда шумовых колебаний напряжения меняется от 1 до 150 В. Средняя продолжительность импульса составляет 30 нс. На фоне постоянного напряжения всегда присутствует шумовой спектр. Исследование шумовых спектров показало, что для каждого катода присутствуют характерные частоты, например, для титана они составляют 65 и 87 МГц. Многие исследователи зафиксировали шумовые колебания частотой свыше 10 ГГц. Данный факт свидетельствует о неустойчивости и цикличности существования катодного пятна и всех сопутствующих в нем процессов. Повышение амплитуды импульсной составляющей напряжения на разрядном промежутке свидетельствует о начале процессов дугового пробоя. Таким образом, амплитудное значение импульсов напряжения укладывается на левую ветвь кривой Пашена и это означает, что из множества технологических параметров, определяющих синтез нанодисперсных порошков, достаточно исследовать только один – давление газовой смеси в плазмохимическом реакторе. Отсюда также следует, что непрерывный дуговой разряд состоит из

серии искровых пробоев разрядного промежутка в прикатодной области. Поэтому, при моделировании физических процессов в прикатодной области можно использовать хорошо известные методы лавинно-стримерных механизмов искровых разрядов. Отличие от газового пробоя состоит в том, что основное падение напряжения сосредоточено в основном в области катодного пятна и пробой осуществляется в предварительно ионизованном металлическом паре. Газ в плазмохимическом реакторе играет роль буфера, затрудняющего выход металлического пара, ионов и электронов из зоны катодного пятна. Поэтому колебания напряжения при давлении выше 100 Па резко уменьшаются до 1 В.

Взаимодействие интенсивных электронных пучков с буферным газом приводит к его интенсивному разогреву и ионизации, о чем свидетельствует прохождение тока через газ. Одной из основных проблем, препятствующих применению вакуумного дугового разряда для получения нанопорошков, является наличие микрокапельной фракции в продуктах эрозии катода. Однако большая часть эродированной массы катода уносится именно в виде расплавленных микрокапель с размером от 10 нм до 50 мкм. Проведены оценки взаимодействия крупных капель с нагретым буферным газом в прикатодной области.

Уравнения теплопроводности для капли, окружающей среды с учетом движения капли выглядят следующим образом.

$$\rho_1 C_{p1} \frac{\partial T_1}{\partial t} + \rho_1 C_{p1} \vec{u} \nabla T_1 = \nabla(k_1 \nabla T_1) + Q_1 \quad (1)$$

$$\rho_2 C_{p2} \frac{\partial T_2}{\partial t} + \rho_2 C_{p2} \vec{u} \nabla T_2 = \nabla(k_2 \nabla T_2) + Q_2 \quad (2)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho_2 \vec{u} \nabla \vec{u} = -\nabla p + \mu \Delta \vec{u} + \vec{F} \quad (3)$$

$$\rho_2 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \nabla(\rho_2 \vec{u}) = 0 \quad (4)$$

где $\rho_{1,2}$, $C_{p1,2}$, $k_{1,2}$ плотность, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности капли и газа, μ коэффициент кинематической вязкости газа, p давление газа. Решение представленной системы уравнений проводилось по двум координатам в численном виде при помощи программы COMSOL Multiphysics. На рисунках 6-7 представлены результаты вычислений.

Рисунки показывают, что для полного испарения достаточно крупной капли необходимо время существенно меньшее, чем длительность нахождения капли в прикатодной зоне. Как видно из рисунков в результате движения капли создается неравномерное распределение поля скоростей и давлений газа вокруг капли, которое оказывает существенное влияние на распределение температуры. В зоне повышенного давления капля нагревается существенно быстрее.

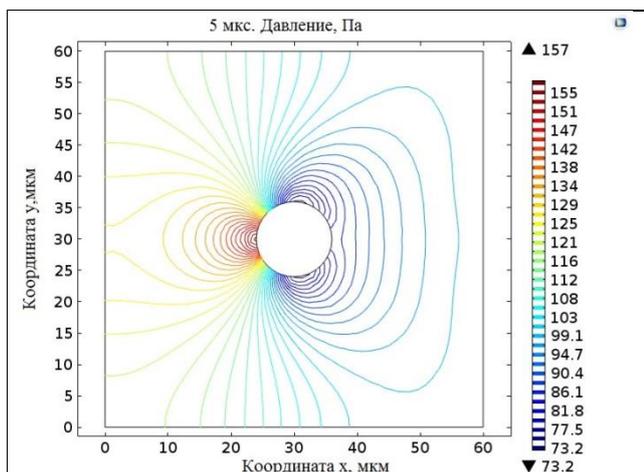


Рисунок 6. Контурное поле давления буферного газа около капли в прикатодной области дугового разряда низкого давления

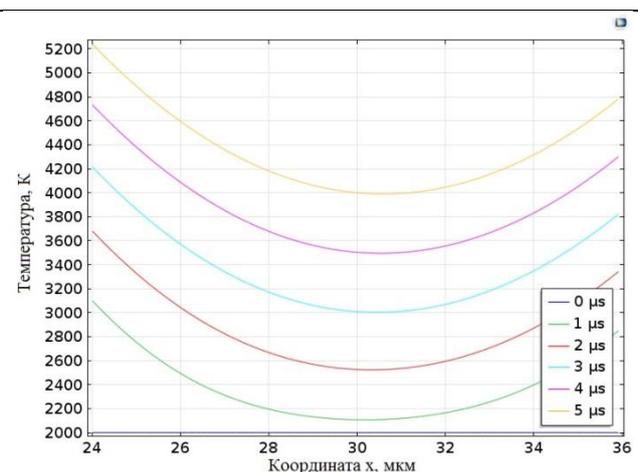


Рисунок 7. Профильная зависимость температуры капли в разные моменты времени. Ось x проходит через диагональ капли.

Таким образом, микрокапельная фракция, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем наиболее оптимальное давление находится в области 100 Па.

На рисунке 8 представлены результаты исследования влияния температуры катода на средний размер нанопорошка, полученного в плазме дугового разряда низкого давления с теплоизолированным катодом. Исследования проводились с постоянной конфигурацией электродов и при оптимальном давлении.

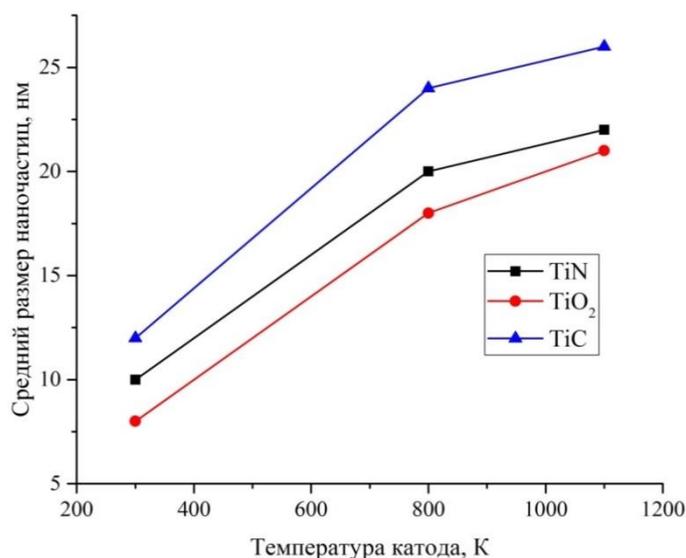


Рисунок 8. Зависимость вычисленного из рентгенограмм среднего размера наночастиц TiN, TiO₂, TiC от температуры катода.

Из представленных графиков следует, что, несмотря на высокую ионизацию и практически полное отсутствие микрокапельной фракции, средний размер наночастиц резко растет. Уменьшение дисперсности наноматериалов связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

Четвертая глава посвящена разработке математической модели физических процессов в катодном пятне вакуумной дуги для теоретического описания экспериментальных данных, представленных в третьей главе.

Можно представить следующую качественную картину функционирования дугового катодного пятна. Поверхность катода в области катодного пятна расплавлена и температура металла выше температуры кипения. Происходит интенсивное испарение материала катода и давление пара, в зависимости от материала катода достигает 100 атм. В нашем случае принято давление 10 атм. На расстоянии порядка радиуса катодного пятна от поверхности катода находится облако ионов, создающее потенциал необходимый для ускорения свободных электронов. Потенциал равномерно распределен по поверхности катода. Под действием катодного потенциала создается напряженность электрического поля, достаточная для инициации небольшого автоэлектронного тока. Эмитированные электроны являются «затравочными» для возбуждения основного разряда. Под действием электрического поля эмитированные электроны кроме хаотического приобретают дрейфовую скорость, достаточную для ионизации нейтральных атомов пара и, благодаря ударной ионизации появляется лавина электронов. Поскольку подвижность ионов в 100 раз меньше электронной, они не участвуют в ионизационных процессах и соответственно вторым и третьим коэффициентами Таунсенда можно пренебречь. Благодаря высокой подвижности электроны могут накапливать энергию. Одна часть этой энергии тратится на дальнейший нагрев пара, другая – на нагрев поверхности катодного пятна. Таким образом, происходит самоподдержание дугового разряда.

Поскольку все процессы, протекающие в катодном пятне, имеют характерные времена 5-100 нс, то для решения задачи об ионизации достаточно решить дрейфово-диффузионные уравнения Нернста-Планка-Эйнштейна, дополненные уравнением Пуассона, пренебрегая процессами образования плазмы, электронейтральности и т.д.

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div}[-D_e \nabla n_e - b_e n_e \vec{E}] = v_{ion}(E)n_e - v_{att}(E)n_e - c_{ee}n_e n_+ + S_{ph} + S_{un} \\ \frac{\partial n_+}{\partial t} + \operatorname{div}[-D_+ \nabla n_+ + b_+ n_+ \vec{E}] = v_{ion}(E)n_e - c_{ee}n_+ n_e + S_{ph} + S_{un} \end{cases} \quad (5)$$

$$\Delta \varphi = -\left(\frac{e}{\varepsilon_0}\right)(n_+ - n_e); \vec{E} = -\nabla \varphi \quad (6)$$

где n_e , n_+ концентрации электронов и ионов соответственно, φ электрический потенциал. Функция источников для электронов учитывает

рождение за счет ударной ионизации с частотой $\nu_{ion}(E)$, гибель при прилипанию с частотой $\nu_{att}(E)$, гибель при электрон-ионной рекомбинации с коэффициентом c_{ee} . Функция источника для положительных ионов учитывает рождение за счет ударной ионизации и гибель при электрон-ионной рекомбинации (для последней задан коэффициент c_{ee}). Для базового моделирования выбрана одна из простейших систем электродов с однородным и неоднородным полем. В первой модели решалась нестационарная одномерная задача с однородным полем. Во второй модели решалась нестационарная двумерная задача с однородным полем. Как уже подчеркивалось выше, эмиссия может осуществляться из множества микроострий. В третьей модели решалась нестационарная трехмерная задача с неоднородным полем. На рисунках 9-10 показано развитие дугового разряда в различные моменты времени для одномерной модели и 11-14 для двумерной модели.

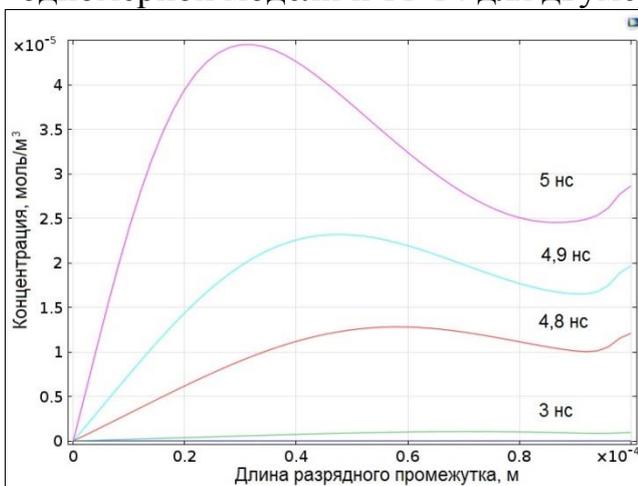


Рисунок 9. Концентрация электронов в прикатодной области в разные моменты времени.

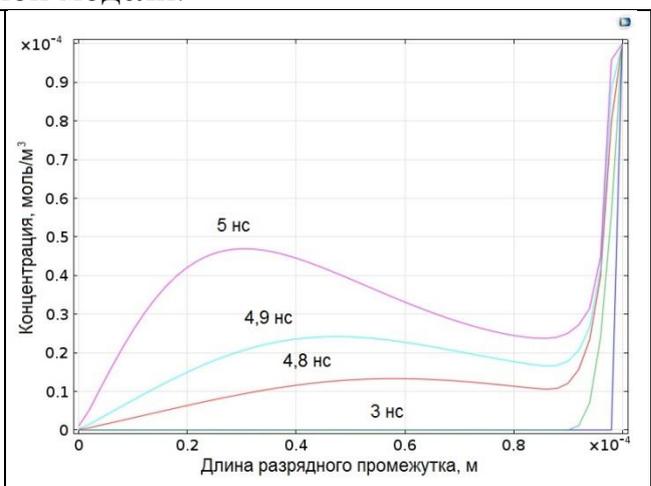


Рисунок 10. Концентрация ионов в прикатодной области в разные моменты времени.

В процессе развития разряда отчетливо проявляются два максимума концентрации электронов. Первый, основной, максимум в прикатодной области, второй – рядом с ионным облаком. Появление второго максимума вызвано первыми немногочисленными электронами, достигшими ионного облака. Из-за диффузии отдельные электроны достигают его раньше, чем до него доходит основная часть электронов. Эти электроны из-за высокой напряженности поля вблизи ионов и, как следствие, высокой частоты ионизации, приводят к быстрому повышению концентраций непосредственно у ионного облака. Этот максимум быстро обгоняет первый по величине, и в момент $t = 3$ нс становится заметным на его фоне. Тем не менее, поскольку скорость ионизационных процессов значительно выше скорости дрейфа электронов, первый максимум начинает интенсивно расти и в момент времени 4,8 нс они сравниваются. От ионного облака начинает прорастать электронное облако навстречу катоду - в этом смысле его можно назвать «отраженным» электронным облаком. При этом область повышенной концентрации электронов переходит в состояние плазмы - поле отсюда вытеснено, объемного

заряда практически нет. Если дуговой разряд развивался в поле, образованном электродами, практически не влияя на него, то с момента образования плазменного канала проводящая область прорастает за счет вновь образующейся плазмы, деформируя при этом поле, образуя «плазменный котел». Эти максимумы становятся новыми центрами ионизационных процессов, в которых в качестве затравочных электронов участвуют эмиссионные электроны. В результате ионизации возникает новая плазменная область с высокой концентрацией электронов, удлиняющая и сужающая плазменный канал, вытесняя при этом электрическое поле. Так движется волна ионизации.

Для двумерной модели, несмотря на то, что в течение первых 2,1 нс эмитированные электронные облака отталкиваются друг от друга, в последующую 1 нс, благодаря процессам ионизации, картина качественно повторяется.

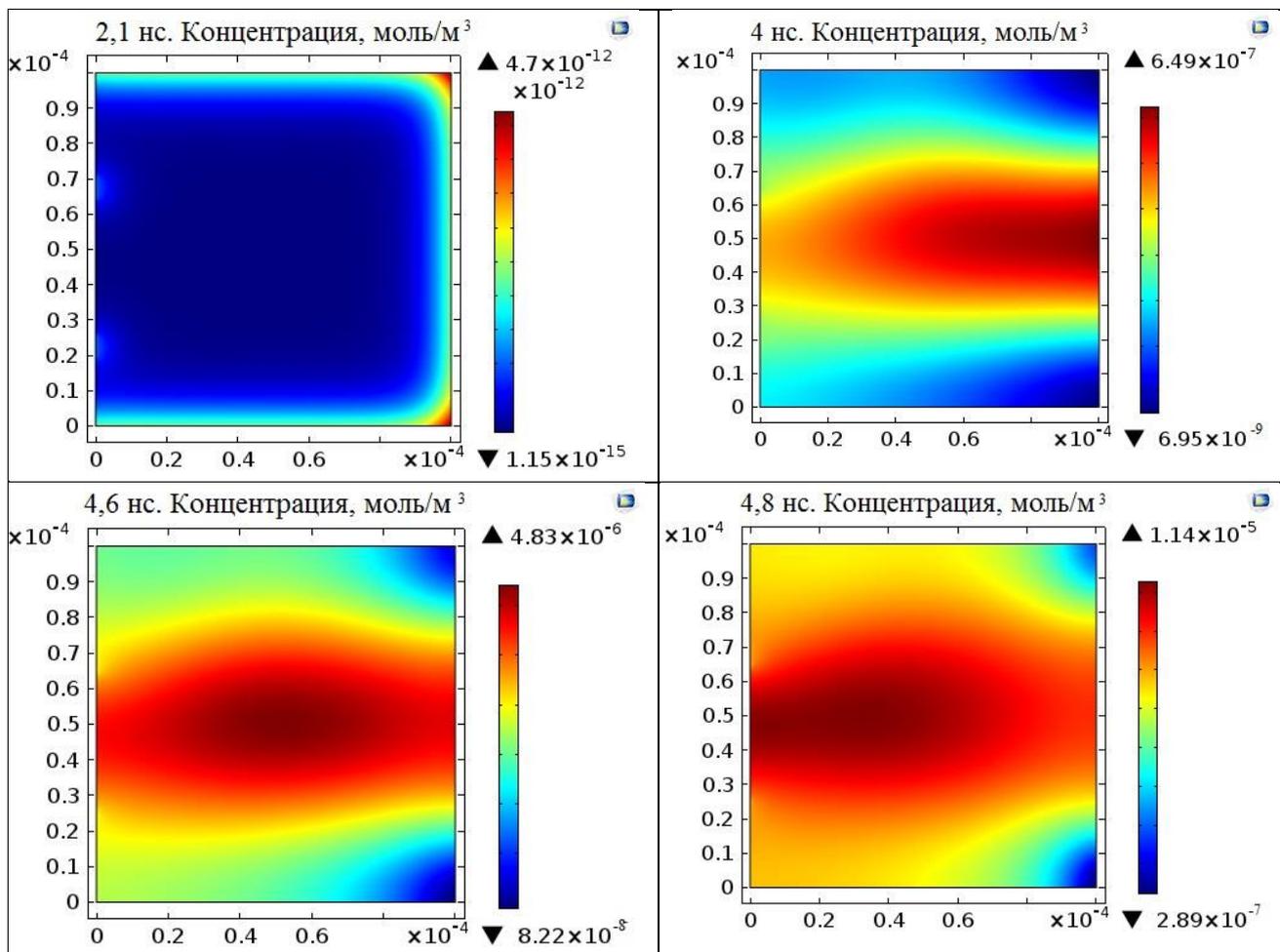


Рисунок 11. Графики пространственно-временной эволюции концентрации электронов в прикатодной области в моменты времени от 2 до 5 нс с шагом 0,1 нс.

В отличие от первой модели, процессы отражения электронов от ионного облака проходят более интенсивно, и процесс образования плазменного котла заканчивается к 4 нс. К 4,5 нс формируется ярко выраженная структура лавины, но в отличие от газовых разрядов лавина дугового разряда не имеет головки.

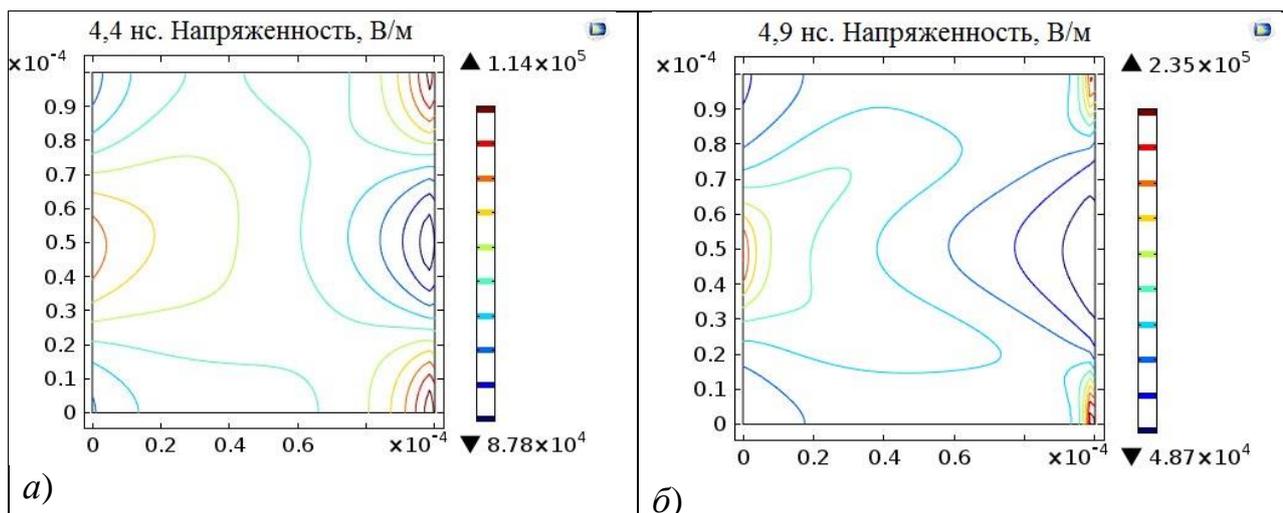


Рисунок 12 Контурные графики изменения напряженности электрического поля в процессе формирования дуговой лавины : а) 4,4 нс, б) 4,9 нс.

Плазменный котел образуется тремя максимумами напряженности электрического поля. Два максимума со стороны ионного облака образуют плазменную линзу и отвечают за интенсивную ионизацию металлического пара и его разогрев. Разогретая плазма в течение 1 нс отскакивает от ионного облака и достигает катода, при этом существенно деформирует электрическое поле у катода и передавая тепло поверхности катода. Именно это тепло от дуговой лавины идет на испарение катода и поддержание катодного пятна.

Основным преимуществом данной модели является использование минимально возможного количества уравнений для описания всех основных параметров катодного пятна вакуумного дугового разряда. Использование дрейфово-диффузионного приближения избавляет от необходимости расчета функций распределения частиц по энергиям, а также учета различных энергетических реакций, которые не сопровождаются изменением заряда частиц. Использование усредненных характеристик положительно и отрицательно заряженных ионов, параметры которых берутся из эксперимента, избавляет от необходимости учитывать большое количество основных реакций взаимодействия между различными компонентами металлического пара. В работе рассчитана структура плазменного столба катодного пятна в однородном поле.

Показано, что напряженность поля плазменного столба существенно понижена. Сам столб окружен объемным зарядом медленных положительных ионов, обеспечивающую высокую напряженность поля перед ним. На стадии сформировавшегося плазменного котла ионизация металлического пара идет преимущественно в тонком слое перед облаком ионов, а в столбе преобладает рекомбинация ионов.

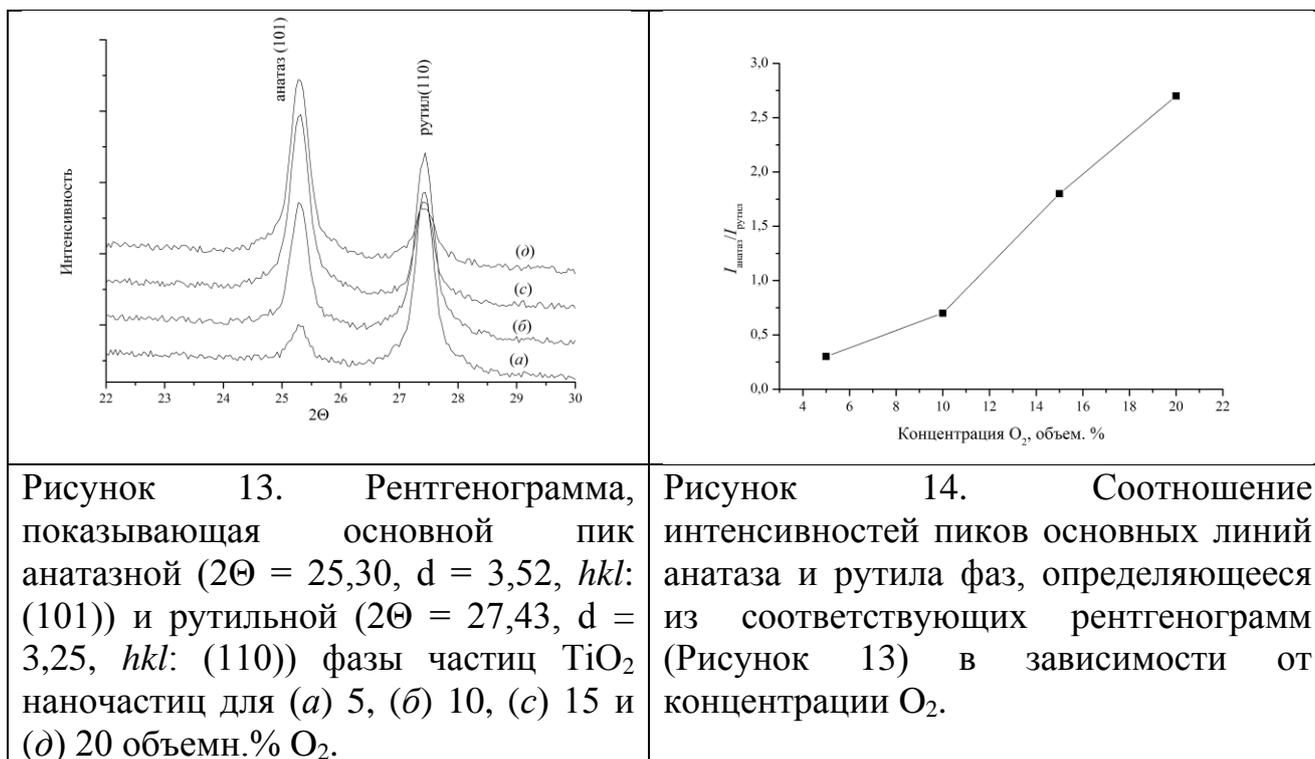
Ионизация обеспечивает постоянное удлинение проводящего плазменного столба и перемещение слоя объемного заряда на внешнюю границу текущего состояния, т.е. в направлении от катода. Это в свою очередь

приводит к перемещению локального максимума электрического поля и зоны интенсивной ионизации и обеспечивает движение т.н. волны ионизации.

В рамках компьютерной модели показано, что дуговой разряд представляет собой серию искровых разрядов с образованием электронной лавины и стримерного канала. Следовательно, к дуговому разряду низкого давления применима теория подобия с параметром pd и для разработки технологии достаточно учитывать только давление газовой смеси. Особенность искровых разрядов в катодном пятне в отличие от искровых разрядов в газах, заключается в том, что процесс развивается в узкой прикатодной области в парах металла высокого давления. Однако ионизационные процессы также развиваются преимущественно благодаря ударной ионизации.

Пятая глава посвящена изучению особенностей синтеза и физико-химических свойств нанодисперсных порошков оксидов и карбидов.

Была измерена скорость синтеза TiO_2 при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определяли путем измерения потери массы материала катода, а затем с помощью измерений веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 они составили соответственно 15, 14,3, 12,1 и 11 г/час соответственно. Результаты показывают, что скорость производства синтезированного TiO_2 , в пределах экспериментальных погрешностей, уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему количеству наночастиц составило около 20% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке. Рисунок 13 показывает рентгеновскую дифрактограмму для значений 2θ в интервале от 22° до 30° . Наиболее интенсивные линии найдены из данных JCPDS, соответствующие (101) плоскости анатаза TiO_2 , соответствующей $2\theta = 25,3^\circ$, в то время как аналогичный пик, возникающий от плоскости (110) рутила TiO_2 соответствующей $2\theta = 27,4^\circ$. Относительные концентрации двух кристаллических фаз были оценены с использованием интенсивности указанных выше двух линий. Амплитуды двух пиков были показаны вместе для четырех образцов, синтезированных для 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 . Интересно отметить, что относительные интенсивности монотонно меняются для этих образцов. Амплитуда анатазного пика уменьшается с уменьшением концентрации O_2 , в то время как амплитуда рутильного пика показывает обратную тенденцию. Отношение интенсивностей обеих фаз приведено на рисунке 14



Устойчивый рост анатазной фазы, от 0,3 до 2,4, означает, что концентрации O_2 в процессе синтеза оказывает сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рисунка 14 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту фазы рутила. Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, может быть связано с кластерной химии паровой фазы конденсации.

На рисунке 15 а представлена типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 4 до 9 нм. Встречаются и образования размером до 15 нм, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удается дезагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет нормальный характер распределения и средний размер частиц 6 нм. Отклонение от среднего размера составляет не более 40 %.

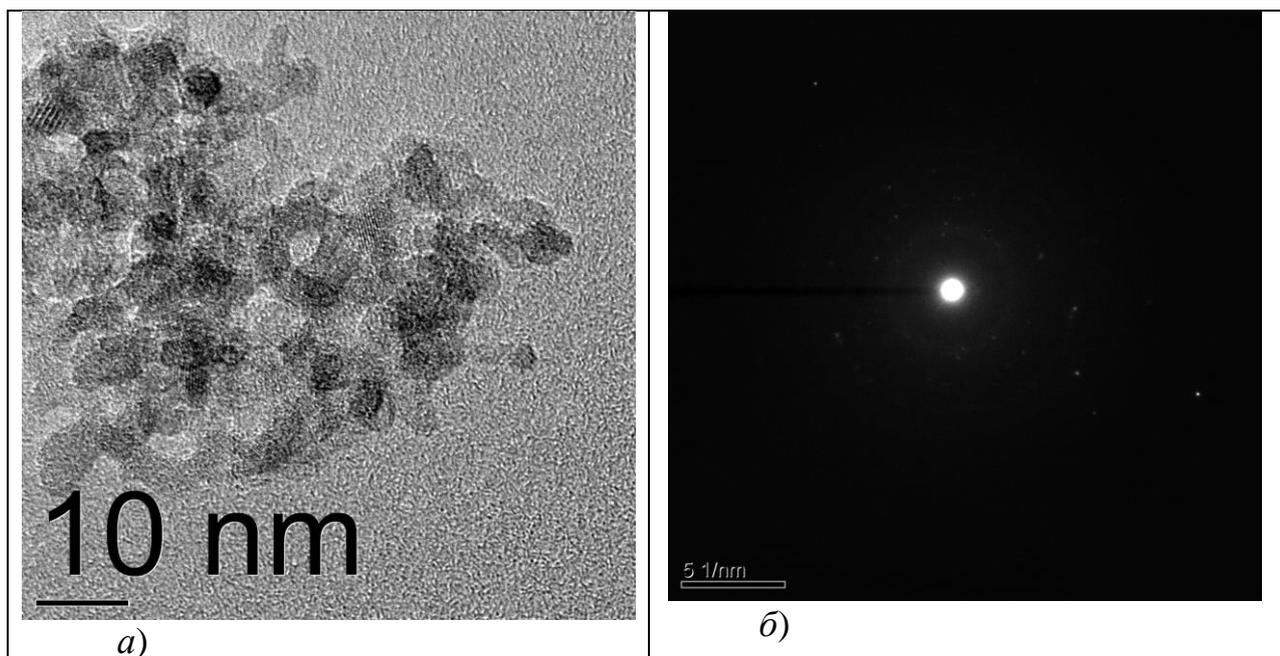


Рисунок 15 Микрофотография полученных образцов TiO_2 и выбранная область дифракции электронов. Условие синтеза: давление Ar в плазмохимическом реакторе 60 Па, концентрация O_2 – 10 объемн. %.

Чтобы получить информацию о кристалличности наночастицы, была исследована дифракция электронов в выбранной области (рисунок 15 б). На дифракционной картине четко видны пятна, а также размытые кольца, которые являются характеристикой кристалличности наноматериалов. Индексы Миллера на дифракционной картине соответствуют анатазной и рутильной фазе TiO_2 . Совершенно очевидно, что наночастицы являются кристаллическими, и это хорошо согласуется с результатами, полученными методом РФА. ПЭМ микрофотографии и дифракционная картина не очень отличается для четырех образцов и, следовательно, типичная микрофотография показана на рисунке 15. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $470 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер наночастиц, вычисленный по величине удельной поверхности составляет 2,3 нм, что не соответствует данным ПЭМ. Причины такого несоответствия подробно обсуждались в третьей главе.

Рассмотрено влияние химического состава газовой смеси при получении нанодисперсных материалов вакуумно-дуговым распылением титановых катодов в углеродсодержащих средах.

На рисунке 16 представлен график зависимости удельной поверхности НП TiC от давления газовой смеси 30 % C_2H_2 + 70 % Ar в плазмохимическом реакторе.

Как следует из полученных результатов, величина удельной поверхности порошка TiC стремительно достигает максимального значения $190 \text{ м}^2/\text{г}$ при давлении 60 Па и дальнейшее увеличение давления не приводит к какому-либо заметному изменению величины удельной поверхности.

Проводя анализ дифрактограмм, полученных при различном химическом составе газовых смесей, видно (рисунок 17), что на всех образцах присутствуют пики, соответствующие α -модификации титана, имеющей гексагональную плотноупакованную решетку.

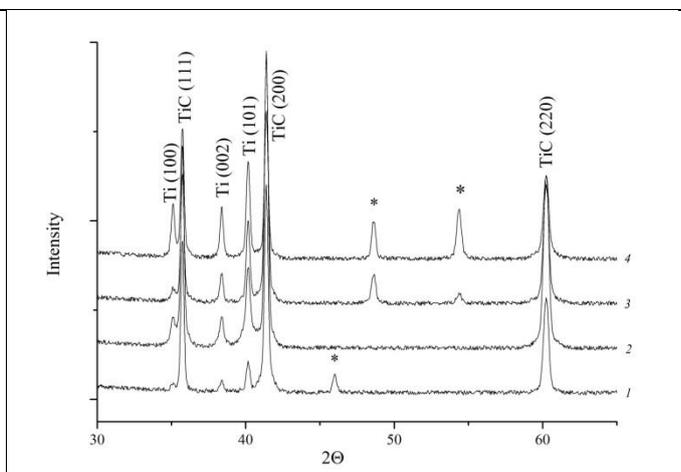
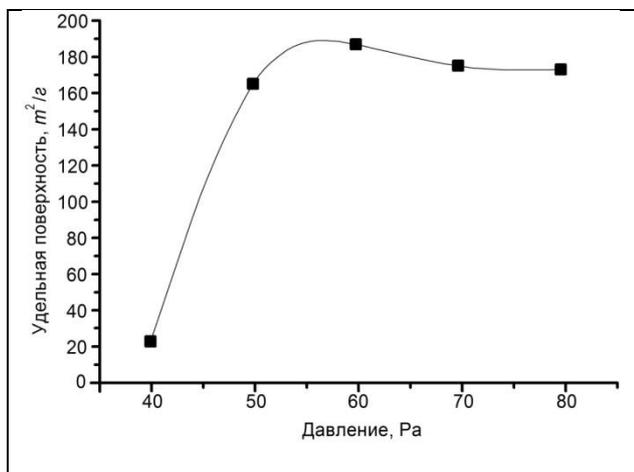


Рисунок 16 – Зависимость удельной поверхности НП TiC от давления в плазмохимическом реакторе.

Рисунок 17 – Участки дифракционных спектров образцов свежесаженного TiC полученных в атмосфере различных газовых сред при давлении $P=60$ Па: 1 – 30% $C_2H_2+70\%$ Ar, 2 – 30% $C_6H_5CH_3+70\%$ Ar, 3 – 30% $C_6H_6+70\%$ Ar, 4 – 30% $CH_4+70\%$ Ar.

Получаемый монокарбид титана TiC имеет кубическую решетку (с базисной структурой типа $B1$ NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и параметром решетки 0,430-0,433 нм, который зависит от содержания углерода в области гомогенности. В исследованных образцах была замечена закономерность роста параметра решетки в следующем ряду углеводородов: $CH_4 \rightarrow C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_2H_2$. Однако стоит заметить, что получившиеся значения существенно отличаются от табличных данных.

Карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC определяется отношением C/H в молекулах используемых углеводородов. Для увеличения выхода насыщенных углеродом карбидных фаз и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках необходимо применять углеводороды с высоким отношением C/H, такие как бензол, ацетилен.

Шестая глава посвящена изучению возможности применения нанопорошков для синтеза нанокпозиционных материалов на основе гранулярных высокотемпературных сверхпроводников.

Для допирования гранулярных высокотемпературных сверхпроводников были предложены нанопорошки CuO. НП оксида меди имеет средний размер частиц 8 нм, отклонение от среднего значения не превышает 40 %. НП представляет моноклинную фазу CuO с параметрами решетки $a = 0,4632$ нм, $b =$

0,3401 нм, $c = 0,5045$ нм, которые существенно меньше параметра стандартного CuO. Величина удельной поверхности НП составила 446 м²/г. В области температур от 443 до 713 К происходят два экзотермических и один эндотермический процессы: рекристаллизация, восстановление и спекание. Установлена количественная зависимость предельной температуры термообработки свободно насыпанных порошков CuO от среднего размера частиц, выше которой за времена, характерные для традиционных технологических процессов (1–10 ч), начинается укрупнение частиц вследствие спекания. В таблице 4 представлены данные измерения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности для всех образцов при температуре 10 К, 100 К и 300 К.

Таблица 4

Данные измерения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности.

Образцы наночастиц (нм)	Температура (К)	Коэрцитивная сила (Oe)	Остаточная намагниченность (emu/g)10 ⁻⁴
8	10	74	2,02
8	100	86	2,06
8	300	112	3,2
13	10	64	1,8
13	100	78	2,04
13	300	70	1,2
18	10	56	1,6
18	100	124	3,4
18	300	44	1,02

Образцы показывают гистерезис при температуре как ниже так и выше температуре Нееля, обусловленный ферромагнитным вкладом нескомпенсированных поверхностных спинов.

Магнитные свойства наночастиц CuO, полученные в плазме дугового разряда низкого давления, полностью отличаются от других антиферромагнитных наночастиц, так как характерный пик в ZFC намагниченности отсутствует.

Наноконпозиты на основе высокотемпературных сверхпроводников YBa₂Cu₃O_{7-x} и наноразмерных частиц CuO получали при помощи технологической оснастки для получения наноконпозиционных материалов и методик, описанных в главе 2. Весовые концентрации добавок составляли 10 и 20 мас. %. На рисунке 18 показаны результаты растровой электронной микроскопии хрупкого излома полученных образцов при двух концентрациях нанодисперсных добавок CuO 10 и 20 мас.%. Как видно из фотографий при добавлении CuO в количестве 10 мас.% дефекты представляют собой каплеобразные включения с максимальным размером от 90 до 120 нм. При увеличении концентрации CuO вплоть до 20 мас.% наряду с каплеобразными дефектами появляются включения в виде усов с размером в длину от 200 до 300

нм. Усы представляют собой столбчатые структуры, направленные преимущественно изотропно. Закругление острия составляет около 2 нм. Статистический анализ нескольких сот дефектов показал, что средний размер каплевидных структур в максимальном поперечнике составляет 65 нм, а столбчатых структур в диаметре у основания составляет 80 нм и в длину 250 нм.

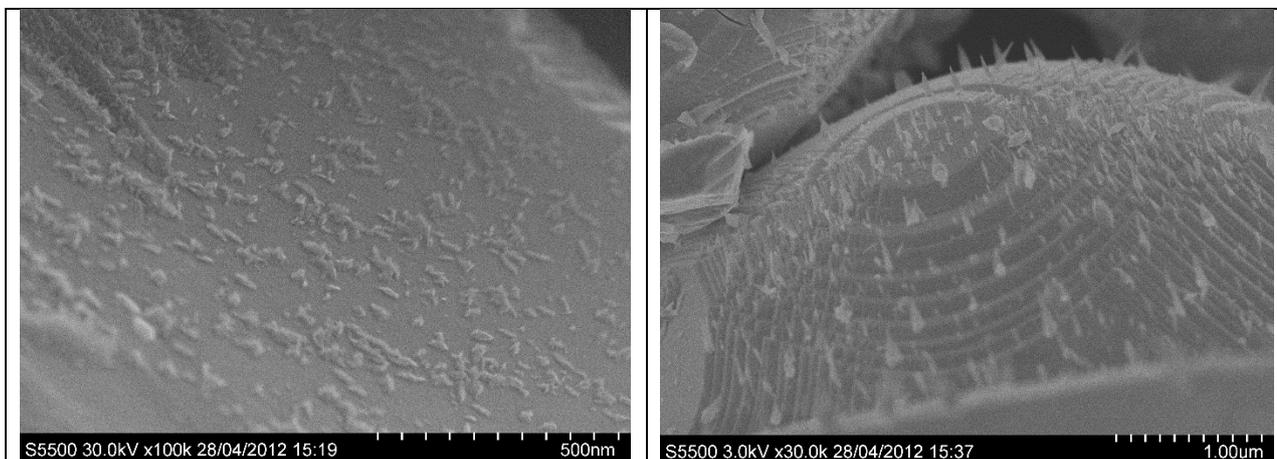


Рисунок 18 Изменение микроструктуры композита $\text{CuO-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при увеличении концентрации CuO от 10 до 20 мас.%.

Критические плотности тока J_c , для легированных YBCO сверхпроводников при 77 и 70 К в зависимости от магнитного поля B показаны на рисунках 19-20 при концентрации $x_{\text{CuO}} = 10$ и 20 мас.% соответственно.

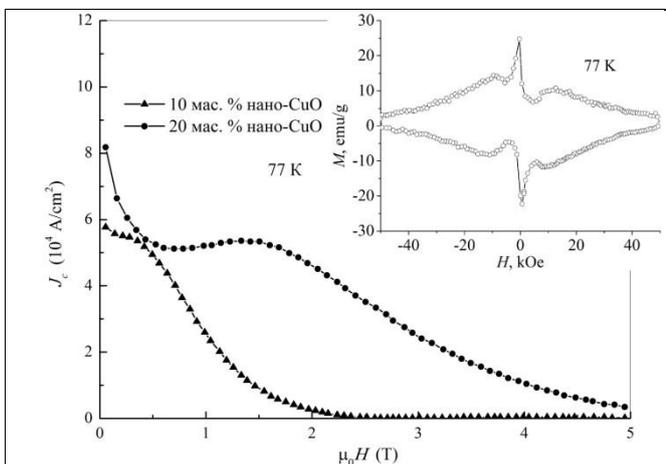


Рисунок 19. Зависимость критических плотностей тока J_c от магнитного поля B для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% nano-CuO при 77 К.

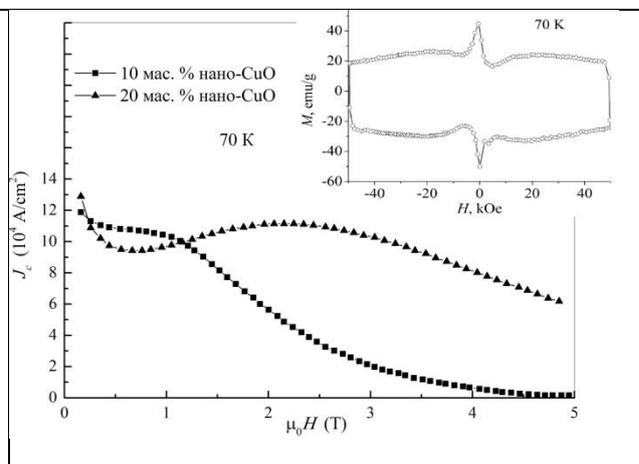


Рисунок 20. Зависимость критических плотностей тока J_c от магнитного поля B для композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с 10 и 20 мас.% CuO при 70 К.

При магнитном поле B в диапазоне от 0 до 1 Тл критическая плотность тока J_c для образцов существенно повышается, но в целом поведение кривой остается характерным, как и для 77 К. Образцы композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{CuO}$ с

20 мас.% нано-CuO демонстрируют существенное увеличение критической плотности тока J_c во всем диапазоне приложенного магнитного поля B . Кроме того, в диапазоне магнитных полей B от 1 до 2 Тл образцы показывают явный пик эффект. Если сравнить графики для композитов $YBa_2Cu_3O_{7-y}/CuO$ с 10 и 20 мас.% CuO и их микрофотографии, то становится очевидным, что в диапазоне магнитных полей B от 0 до 1 Т усиление пиннинга магнитного потока происходит благодаря несверхпроводящим включениям CuO каплеобразной формы. Тогда как в диапазоне магнитных полей B от 1 до 5 Т для композитов $YBa_2Cu_3O_{7-y}/CuO$ с 20 мас.% CuO увеличение плотности критического тока J_c и особенно пик эффект связан, скорее всего, с появлением несверхпроводящих включений CuO в виде усов.

Таким образом, введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO, полученных в плазме дугового разряда низкого давления, в поликристаллические ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ приводит к созданию композитов нового типа с наноразмерными дефектами в виде капель и усов.

ВЫВОДЫ

1. Создан плазмохимический реактор с импульсным дуговым испарителем для синтеза нанодисперсных материалов металлов, сплавов, и химических тугоплавких соединений, обеспечивающий: плазменно-дуговое испарение токопроводящих материалов, проведение управляемых плазмохимических реакций в контролируемой реакционной среде, регулирование температуры катода 300-1100 К, номинальный ток высоковольтного источника питания дугового испарителя 2,3 кА, регулирование тока стационарного разряда 20-500 А, рабочего давления в камере 10-200 Па.

2. Разработана и создана технологическая оснастка для синтеза нанокпозиционных материалов (полуфабрикатов), обеспечивающая проведение плазменной обработки поверхностного слоя частиц порошковых материалов толщиной 0,1-1 мкм, равномерное осаждение полученных в плазмохимическом реакторе наночастиц на порошковые материалы дисперсностью 0,1-50 мкм.

3. Установлен механизм смешанного коагуляционного и диффузионного формирования наночастиц из кластерной плазмы и пересыщенного пара, в результате чего формируется бимодальное распределение наночастиц по размерам и развитая поверхность наночастиц. Во всем диапазоне давлений для частиц характерно смешанное нормальное и логарифмически нормальное распределение частиц по размерам. В большей степени логнормальное распределение характерно для частиц, полученных при давлении 10 Па, напротив, в большей степени нормальное распределение характерно для частиц, полученных при 80 Па. Приведена смешанная функция плотности распределения, представляющая собой сумму функций плотности логнормального и нормального распределения с подгоночными параметрами, которая удовлетворительно описывает распределение частиц по размерам.

4. В области давлений 10-200 Па установлена корреляционная связь между зависимостями вычисленного из рентгенограмм среднего размера

наночастиц и напряжения на разрядном промежутке дугового испарителя от давления газовой смеси на основе кислорода, азота, ацетилена и аргона в плазмохимическом реакторе, что говорит о схожих физических процессах синтеза наночастиц в дуговом разряде низкого давления для охлаждаемого катода. Полученные зависимости аппроксимируются кривой Пашена. Для всех типов газовых смесей и предложенной конструкции дугового испарителя оптимальное значение давления для синтеза наноматериалов находится в диапазоне 70-100 Па.

5. Разработана математическая модель термического взаимодействия микрокапельной фракции дугового разряда с нагретым буферным газом в прикатодной области. Показано, что микрокапельная фракция с характерным размером от 10 нм до 50 мкм, являющаяся основным продуктом эрозии в катодном пятне дугового разряда низкого давления, эффективно испаряется в прикатодной области благодаря теплообмену с окружающим нагретым газом, причем оптимальное давление находится в области 100 Па.

6. Установлен механизм влияния теплового состояния катода на дисперсность получаемых наноматериалов. Показано, что увеличение температуры катода от 300 до 1100 К приводит к увеличению среднего размера наночастиц от 10 до 30 нм, что связано с увеличением степени и неравномерности полей пересыщения пара в прикатодной области и уменьшением скорости движения образующихся капель.

7. Представлена математическая модель физических процессов в прикатодной области вакуумной дуги. Характерное время развития единичного разряда 5 нс. Показано, что термические процессы поддерживаются искровыми разрядами в среде металлического пара материала катода с образованием лавинно-стримерного перехода и для разработки технологии достаточно учитывать только параметр подобия pd .

8. Производительность вакуумного плазмохимического реактора и фазовый состав наноматериалов определяется особенностью реакционной среды. Скорость синтеза TiO_2 при 5, 10, 15 и 20 объемн.% O_2 составляет 15, 14,3, 12,1 и 11 г/час соответственно, отношение анатазной и рутильной фаз составляет 0,25, 0,75, 1,75 и 2,75 соответственно. Для оксида меди при 10, 20, 30 и 40 объемн.% O_2 скорость синтеза составила соответственно 35, 34,3, 22,1 и 21 г/час соответственно, а содержание купритной фазы Cu_2O уменьшается с 98 до 12%.

9. Карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC определяется отношением C/H в молекулах используемых углеводородов. Для увеличения выхода насыщенных углеродом карбидных фаз и снижения содержания остаточного металла в получаемых нанодисперсных порошках необходимо применять углеводороды с высоким отношением C/H , такие как бензол, ацетилен.

10. Разработан метод синтеза нанокпозиционных материалов на основе нанопорошков плазмохимического синтеза. Введение до 20 мас.% несверхпроводящих наноразмерных порошков CuO в поликристаллические ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ приводит к созданию композитов нового типа с

наноразмерными дефектами в виде капель и усов. Изучение сверхпроводящих свойств полученных композитов выявило существенное увеличение плотности критического тока J_c до 10^5 А/см² и пик эффект в области сильных магнитных полей до 5 Тл.

Работы по теме диссертации

Монографии

1 Лепешев, А.А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокompозитов: Монография / А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов – Красноярск: Изд-во СФУ, 2012. – 310 с;

Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК

2 Ушаков, А.В. Физико-химические свойства электродуговых порошков нитрида титана/ А.В. Ушаков // Известия ВУЗов. Физика. – 2002.- №11. – С. 61-65.

3 Ушаков, А.В. Влияние давления газовой смеси на свойства электродуговых порошков нитрида титана/ А.В. Ушаков, В.Е. Редькин С.М. Жарков, Л.А. Соловьев // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. - №3. – С. 337-341.

4 Ушаков, А.В. Получение нанокристаллических материалов при помощи дугового разряда низкого давления/ А.В. Ушаков, В.Е. Редькин // Физическая мезомеханика. – 2004.- Т. 7. – Ч.2. – С. 61-64.

5 Ушаков, А.В. Термические эффекты в прикатодной области вакуумной дуги/ А.В. Ушаков, В.Е. Редькин // Физическая мезомеханика. – 2004.- Т. 7. – Ч. 2. – С. 212-215.

6 Lepeshev, A. Modification of Structure and Physico-mechanical properties of Al-Cu-Fe Quasicrystal Alloy at Plasma Spraying / A. Lepeshev, D.J Soldelet, E. Rozhkova, A. Ushakov // Journal of Cluster Science. – 2011. – V. 22. Iss. 2. - P. 289-294.

7 Ушаков, А.В. Физико-химические свойства наномодификаторов на основе электродугового порошка нитрида титана для полимерных нанокompозиционных материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Технология металлов. – 2011. - №3. – С. 16-21.

8 Ушаков, А.В. Получение наноструктурных электроконтактных композиционных материалов в дуговом разряде низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Технология металлов. – 2011. - №8. – С. 17-19.

9 Ушаков, А.В. Устройство для создания полимерных нанокompозиционных материалов в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко // Ремонт, восстановление, модернизация – 2011. – № 10. – С. 12–16.

10 Ушаков, А.В. Исследование износостойкости нанокompозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового нанопорошка TiO₂ / А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. - №8. – С. 35-37.

11 Лепешев, А.А. Модификация структуры и физико-механических свойств квазикристаллического сплава Al-Cu-Fe при плазменном напылении /

А.А. Лепешев, А.В. Ушаков, И.В. Карпов // *Материаловедение*. – 2012. – №1. – с. 21-24

12 Ушаков, А.В. Особенности синтеза нанопорошков нитрида титана в плазменной струе дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // *Материаловедение*. – 2012. – №3. – с. 48-51

13 Карпов, И.В. Физико-механические и трибологические свойства нанокomпозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового порошка TiO_2 / И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.В. Ушаков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – №7. – с. 25-29

14 Ушаков, А.В. Установка для синтеза нанопорошков в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров // *Ремонт, восстановление, модернизация*. – 2012. – №9. – с. 41-45

15 Ушаков, А.В. Физико-химические свойства порошка TiO_2 , полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, И.В. Карпов, Г.Г. Крушенко // *Технология металлов*. – 2012. – №10. – с. 27-32

16 Ушаков, А.В. Теплофизические свойства нанокomпозиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и нанопорошка TiO_2 плазмохимического синтеза / А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // *Материаловедение*. – 2013. – №1. – С. 40-42

17 Карпов, И.В. Исследование технологических свойств нанопорошка TiN , синтезированного в плазме дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев // *Технология машиностроения*. – 2013. – №2. – С. 39-42.

18 Ушаков, А.В. Получение нанопорошка оксида меди в плазменной среде дугового разряда низкого давления для сверхпроводящих материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров // *Технология металлов*. – 2013. – №2. – С. 35-39.

19 Ушаков, А.В. Оксид меди плазмохимического синтеза для допирования сверхпроводящих материалов / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // *Материаловедение*. – 2013. – №7. – С. 29-33.

20 Лепешев, А.А. Физико-механические и трибологические свойства квазикристаллических покрытий $Al-Cu-Fe$, полученных плазменным напылением / А.А. Лепешев, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров // *Физика твердого тела*. – 2013. – т.55, вып. 12. – С. 2406-2411.

Lepeshev, A.A. Physical, Mechanical, and Tribological Properties of Quasicrystalline $Al-Cu-Fe$ Coatings Prepared by Plasma Spraying / A.A. Lepeshev, E.A. Rozhkova, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55, No. 12, pp. 2531–2536.

21 Ушаков, А.В. Механические и трибологические свойства комплексно-модифицированного материала на основе СВМПЭ и CuO / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // *Трение и износ*. – 2014. – Т. 35. - Вып. 1. – С. 12-17.

Ushakov, A.V. Mechanical and Tribological Properties of Complex-Modified Material Based On Ultra High Molecular Weight Polyethylene / A.V. Ushakov, I. V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepeshev // Journal of Friction and Wear. – 2014. – Vol. 35. - No. 1. - P. 7–11.

22 Карпов, И.В. Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда низкого давления / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // ЖТФ. – 2014. – Т. 84. – В. 4. – С. 93-97.

Karpov, I.V. Method for Producing Nanomaterials in the Plasma of a Low Pressure Pulsed Arc Discharge / I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepeshev // Technical Physics. – 2014. – V. 84. - N. 4. - P. 559–563..

23 Ушаков, А.В. Исследование пиннинга магнитного потока в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /nano-ZrO₂ гранулярных композитах / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 99. – В. 2. - С. 105-109.

Ushakov, A.V. Study of Magnetic Flux Pinning in Granular $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /nanoZrO₂ Composites / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, M.I. Petov, L.Yu. Fedorov // JETP Letters. – 2014. – V. 99. - N. 2. - P. 99–103.

24 Карпов, И.В. Устройство для осаждения наночастиц на полимерные порошковые материалы / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. - № 4. - С. 47-50.

25 Ушаков, А.В. Нанокпозиционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и электродугового нанопорошка диоксида титана / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин // Химическая технология. – 2014. – №9. - С. 518-522.

26 Ушаков, А.А. Физико-химические свойства нанодисперсного диоксида циркония, полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Лепешев, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин // Материаловедение. – 2014. – №10. - С. 37-42

27 Федоров, Л.Ю. Влияние давления и типа углеводородов на карбидообразование при плазмохимическом синтезе нанодисперсного TiC / Л.Ю. Федоров, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. - №1. - С. 1-5.

Fedorov, L.Yu. Influence of Pressure and Hydrocarbons on Carbide Formation in the Plasma Synthesis of TiC Nanoparticles / L.Yu. Fedorov, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, A.A. Lepeshev // Inorganic Materials. – 2015. - V. 51. - N. 1. - P. 25–28.

28 Лепешев, А.А. Модификация фазового состава и структуры квазикристаллического сплава Al-Cu-Fe при плазменном напылении / А.А. Лепешев, О.А. Баюков, Е.А. Рожкова, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. - Вып. 2. – С. 243-247.

Lepeshev, A.A. Modification of the Phase State and Structure of the Al–Cu–Fe Quasi-Crystalline Alloy during Plasma Deposition / A.A. Lepeshev, O.A. Bayukov, E.A. Rozhkova, I.V. Karpov, A.V. Ushakov, L.Yu. Fedorov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. - No. 2. - P. 255-259.

29 Ушаков, А.В. Особенности поведения электродуговых наночастиц CuO в магнитном поле / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. - В. 5. – С. 903-907.

Ushakov, A.V. Specific Features of the Behavior of Electroarc CuO Nanoparticles in a Magnetic Field / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepshev, M.I. Petrov, L.Yu. Fedorov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. - N. 5. - P. 919-923.

30 Ушаков, А.В. Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз наночастиц ZrO₂ в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. - Вып. 11. – С. 2251-2253.

Ushakov, A.V. Influence of the Oxygen Concentration on the Formation of Crystalline Phases of ZrO₂ Nanoparticles during the Low-Pressure Arc-Discharge Plasma Synthesis / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepshev // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57. - No. 11. - P. 2320–2322.

31 Ушаков, А.В. Technology Ready Use For Producing Nanomaterials in the Plasma of a Low-Pressure Pulsed Arc Discharge / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов, Л.Ю. Федоров // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 2. – С. 485-490.

32 Федоров, Л.Ю. Study of Carbide Formation in the Plasma of a Low-Pressure Pulsed Arc Discharge / Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, А.А. Шайхадинов // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 491-495.

33 Ushakov, A.V. Enhancing of magnetic flux pinning in YBa₂Cu₃O_{7-x}/CuO granular composites / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepshev, M.I. Petrov // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 118. - No. 2. - P.023907.

34 Ushakov, A.V. Nanocomposite Material Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Titanium Dioxide Electroarc Nanopowder / A.V. Ushakov, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Lepshev, A.A. Shaikhadinov, and V.G. Demin // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – V. 49. - No. 5. - P. 743–745.

35 Ushakov, A.V. Synthesis of Nanosized Titanium Oxide and Nitride Through Vacuum Arc Plasma Expansion Technique / A.V. Ushakov, A.A. Lepshev, I.V. Karpov, L.Yu. Fedorov, A.A. Shaikhadinov // International Journal of Nanoscience. – 2015. – V. 14. - No. 5. - P. 1550027.

36 Лепешев, А.А. Properties of quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings prepared by plasma spraying / А.А. Лепешев, И.В. Карпов, А.В. Ушаков, П.В. Зеленков, Л.Ю. Федоров // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 3. – С. 750-757.

37 Ушаков, А.В. Influence of plasma synthesis of ZrO₂ nanoparticles on magnetic flux pinning in granular YBa₂Cu₃O_{7-y} / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 3. – С. 763-769.

38 Карпов, И.В. Study of tribological properties of plasma-modified UHMWPE / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 4. – С. 935-940.

39 Ушаков, А.В. Modeling of metal vapor ionization processes in the cathode spot of a vacuum arc / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Вестник СибГАУ. – 2015. – Т. 16. - № 4. – С. 983-989.

40 Ушаков, А.В. Плазмохимический синтез и основные свойства магнитных наночастиц CoFe_2O_4 / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров, А.А. Шайхадинов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – В. 1. – С. 105-109.

41 Ушаков, А.В. Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз TiO_2 в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления / А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – В. 2. – С. 105-109.

Патенты и свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ

42 Пат. 2444823 РФ, Н01R 41/00. Композиция для изготовления контактных вставок / И.В. Карпов, А.В. Ушаков, А.А. Лепешев, В.Е. Редькин. – № 2011102070/07; заявл. 20.01.2011; опубл. 10.03.2012, бюл. № 7.

43 Пат. 2468989 Российская Федерация, МПК В82В 3/00, В22F 9/14. Способ получения наночастиц. Ушаков А.В., Карпов И.В., Маркушев А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201114818/02; заявл. 25.11.2011; опубл. 10.12.12, бюл. №34. 6 с.

44 Пат. 2477763 Российская Федерация, МПК С23С4/10, В22F 1/02, В82В 3/00. Способ получения полимерного нанокпозиционного материала. Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Маркушев А.В., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012101031; заявл. 11.01.2012; опубл. 20.03.2013, бюл. № 8. 5 с.:

45 Пат. 2486990 Российская Федерация, МПК В22F 1/02, С23С 14/34. Устройство для нанесения покрытий на порошки. Ушаков А.В., Карпов И.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2012115943; заявл. 19.04.2012; опубл. 10.07.2013, бюл. № 19. 6 с.

46 Пат. 2556185 Российская Федерация. Устройство для нанесения покрытий на порошки сверхпроводящих соединений. Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 2013156073; заявл. 19.12.2013; опубл. 27.06.2015, бюл. № 19. 6 с.

47 Пат. 019172 Евразийское патентное ведомство, МПК Н01R 41/00, Н01R 39/20. Композиция для изготовления контактных вставок. Карпов И.В., Ушаков А.В., Редькин В.Е., Лепешев А.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВПО «СФУ». – № 201101409; заявл. 27.10.2011; опубл. 30.01.2014. 6 с.

48 Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2012618082 PipeResistanceForce v.1.0. Карпов И.В., А. В. Кузнецов, А. В. Ушаков, Л. М. Свитнева, А. А. Шайхадинов.

49 Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2012618208
PipeResistanceForce v.1.0. Карпов И.В., А. В. Кузнецов, А. В. Ушаков,
Л. М. Свитнева, А. А. Шайхадинов.

50 Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2015661548
Vacuum Arc Plasmotron Productivity. А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев.