ҚЫРЫҚБАЕВА ӘСЕМ АҚЫЛШАҚЫЗЫНЫҢ

«6D071000 –Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындаған

«Полимерлік композит материалдардың оптико-механикалық қасиеттеріне ықпалдандырушы модификаторлардың әсері»

тақырыбындағы диссертациялық жұмысына

АҢДАТПА

Тақырыптың өзектілігі

Жоғарғы температуралы асқын өткізгішті (ЖТАӨ) зерттеудің қазіргі жағдайын талдауға көз жүгіртсек, оксидтті асқын өткізгіш материалдарды жұқа үлбір түрінде кеңінен қолданыс табуда, сондықтанда оларды алу және өндіру технологияларын дамыту негізгі мәселелердің бірі.

ЖТАӨ кеңінен қолданылуын шектейтін кейбір негізгі леулі факторлар: күрделі конфигурациялы керамикалық бұйымдарды жасау кезіндегі технологиялық қиындықтар, осы бұйымдардың морт сынғыштығы болып табылады. Осындай мәселелерді шешудің мүмкін жолдарының бірі ЖТАӨ толықтырғышы бар полимерлік композит материалдарды (ПКМ) әзірлеу болып табылады. Полимерлі матрицадан және ЖТАӨ толықтырғышы бар композиттерді жасау неғұрлым икемді ЖТАӨ жүйесін алуға мүмкіндік береді. Мұндай жүйелер поликристаллиттердің құрылымдық жетілуі мен полимерлердің икемділік қасиеттеріне ие болады (агрессивті ортаның әсеріне химиялық төзімділігі, механикалық беріктігі, бұйымды өңдеу кезіндегі технологиясы және т.б.).

ЖТАӨ толықтырғышы бар полимерлік композиттер энергетика, электроника және магнитті жүйелердегі термоядролық реакторлар, электрондық жүйелердегі, ғарыш станциялары және т. б. кеңінен пайдаланылуы мүмкін. Осыған байланысты, ЖТАӨ құбылысына негізделген құрылғылардың жұмыс істеу процесінде әр түрлі сәулелердің және сыртқы ортаның әсерінен физикалық-химиялық қасиеттерінің және құрылымының өзгерісі орын алуы мүмкін. Жоғары температуралы асқын өткізгіштер (ЖТАӨ) басқа асқын өткізгіштермен салыстырғанда радиациялық әсерлерге аса сезімтал келеді. Осыған байланысты ЖТАӨ негізіндегі композитті материалдардағы радиациялық эффектілер ерекше қызығушылық тудырады. Қазіргі уақытта ЖТАӨ және полимерлі үлбірлердегі радиациялық-физикалық процестердің әр түрлі сатысын сипаттайтын көптеген теориялық және эксперименттік зерттеулер бар. ЖТАӨ толықтырғышы бар полимерлі композит материалдарды (ПКМ) арнайы мақсатты зерттеу жағымсыз әсерден қорғану үшін маңызды. Сондықтанда мұндай материалдардың әр түрлі қасиеттерін, соның ішінде оптика-механикалық қасиеттерінің толықтырғыш концентрациясына және сыртқы әсерлерге тәуелділігін

қарастырудың практикалық және теориялық маңызы ерекше. Жоғарыда айтылғандардың негізінде ЖТАӨ бар полимерлік композит материалдарды атап айтқанда «PI- YBCO» материалын иондаушы сәулелену жағдайында зерттеу, олардың қасиеттерін жақсарту жолдарын іздеуде өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – "Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$" композиттік материалының оптика-механикалық қасиеттеріне толтықтырғыш концентрациясының, радиациялық сәулелендіру мен төмен температуралық жасытудың әсерін зерттеу.

Жоғарыда келтірілген мақсатқа жету үшін мынадай мәселелер қойылды:

- «PI-YBCO» композит материалының деформациясына механикалық жүктеменің әсерін тәжірибие жүзінде зерттеу;
- Гамма сәулелендіруден кейін «PI-YBCO» композит материалының деформациясына механикалық жүктеменің әсерін зерттеу;
- «PI-YBCO» композитінің гамма сәулелендіруден кейін инфрақызыл (ИҚ) және Раман спектрлерінде туындайтын қосымша жұтылу жолақтарының табиғатын зерделеу;
- Жарықты өткізудің оптикалық спектрлерін, жұтылу және сыну коэффициенттерін қарастыру негізінде «PI-YBCO» композитінің оптикалық қасиеттеріне гамма сәулеленудің әсерін талдау.

Зерттеу нысаны. Әртүрлі концентрациялы ($C = 0{,}05$масс.%, $C = 0{,}1$масс.%, $C = 0{,}5$масс.%) ұнтақ түріндегі $Y\,Ba_2\,Cu_3\,O_{6,7}$ толықтырғышы бар полиимид негізіндегі ПКМ үлгілер.

Зерттеу пәні. Температура , статикалық механикалық жүктеме және гамма сәулелендірілген "Полимер-жоғары температуралы асқын өткізгіш" жүйесінің механикалық және оптикалық қасиеттерінің өзгерісі.

"Полимер-жоғары температуралы асқын өткізгіш" жүйесінің физика-механикалық қасиеттерін зерттеудің эксперименттік-әдістемелік базасы:

- «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$»жүйесінің деформациясына механикалық жүктеменің әсерін зерттеудің эксперименттік әдісі;
- "Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$" жүйесінің құрылымының өзгерісі мен радиациялық әсер ету нәтижесіндегі өзгерістерді анықтауда инфрақызыл және раман спектроскопия әдістері;
- "Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6,7}$" үлгілерінің жарықты өткізу шекарасын, жұтылу және сыну коэффициенттерін анықтауға арналған оптикалық әдістер;

– Үлгілердің құрылымын X'Pert Pro (Philips, PANalytical), CuK_α-сәулелену ($\lambda_{\alpha Cu}$ = 1.5418 Å) дифрактометрді пайдаланып, рентгенофазалық анализ әдісімен зерттеу

– Жұмыстық кернеу 30 кэВ болғанда жоғарғы вакуум режиминде Vega Plus TS 5135 from Tescan электрондық сканерлеуші микроскоп және NT – MDT NTEGRA Therma атомдық күштік микроскоп.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

– Полиимид негізіндегі композит материалының оптика және механикалық қасиеттеріне алғаш рет $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ толықтырғышының 0,05 масс.%; 0,1 масс.% ;0,5 масс. % концентрациясының әсері анықталды;

– Гамма квантымен сәулелендірілген композит материалының бірдей уақытта икемділігінің азаюы мен ПКМ беріктеліну процесіне механикалық жүктеменің әсер етуі тағайындалды;

– «PI-YBCO» композит материалының ИҚ-спектрлерінде полиимид құрылымдарында радикалдар түзілуімен және радиациялық-ықпалдандырушы процестердің жүруімен, сондай-ақ жүйенің орторомбты-I-ден оттегтік позицияны $O(4)$ оттегі атомдарымен толтырумен байланысты орторомбты-II-ге құрылымдық ауысуымен байланысты жұтылу жолақтарының пайда болатындығы байқалды;

– ПКМ жұтылу және сыну коэффициенттерінің, оптикалық өткізу спектрлерінің гамма сәулелендіру дозасы мен толықтырғыш концентрациясына байланысты өзгеру заңдылықтары тағайындалды.

Жұмыста алынған нәтижелер ЖТАӨ бар композит материалдарын алуда және осы үлгінің құрылымдық түзілісін басқаруда тиімді қолдану осы жұмыстың практикалық маңыздылығын анықтайды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдамалар:

-YBCO толықтырғышының әсері полиимид матрицасы макромалекула құрылымындағы оттегі атомы концентрациясының төмендеуін туғызып, өткізу спектрін λ=420 нм-ден λ=300 нм ығыстыра, бастапқы күймен салыстырғанда материалдың өткізу жолағының кеңейуіне әкеледі, ал төменгі температуралық жасыту материалдың ақаулық құрылымының өзгерісін туғызатын толықтырғыш концентрациясына байланысты материалдан өткен жарықтың қарқындылығын ~60% дан ~75%-ға дейін артуына ықпалын тигізеді.

- Полиимид үлбірлерді қарқынды γ-кванттармен сәулелендірудің әсері 250 - 600 кГр жұтылу дозаларында байқалынады, толықтырғыш концентрациясын 0,05 масс.% дан 0,1 масс.%-ға арттыру осы шарттарда өткізу спектріндегі қарқындылықты λ = 300 ÷450 нм аймағында 80% дан 60% азайтады, бұл диенді құрылымдардың түзілуімен байланысты.

-YBCO толықтырғыш концентрациясын 0,05масс.% дан 0,5масс.%-ға өзгерту материалды бірөсті созу барысында салыстырмалы ұзаруын 45% дан 7,3% азайтып, ИҚ- және Раман спектрлерінде баайқалатын оттегі атомдарының көшуінің есебінен макромалекула арасындағы коваленттік байланыстың күшейуі туындап, беріктілік шегін толықтырғыш концентрациясы 0,1масс.% 70 МПа-дан 90 МПа арттырады.

Автордың жеке үлесі

Диссертациялық жұмысты рәсімдеу, зерттеу әдісін таңдау, қойылған мәселенің шешімін табу, тәжірибелік құрылғыларды жетілдіру автордың жеке еңбегі болып табылады. Тапсырмаларды қою және алынған нәтижелерді талдау ғылыми жетекшілермен бірге жүргізілді.

Жұмыстың апробациясы: Жұмыстың негізгі нәтижелері келесі Халықаралық конференцияларда баядалды: IV Международные фарабиевские чтения "Фараби алеми", Алматы, 2017; Международный научный форум ядерная наука и технологии, посвященный 60-летию Института ядерной физики, Алматы, 2017; Конференция «Хаос и структуры в нелинейных системах. теория и эксперимент: Материалы 10-ой Международной научной конференции, Алматы 2017; Конференция "International Conference on Advanced Structural and Functional Materials 2018", Польша, 2018.

Жариялымдар: Диссертация материалдары бойынша алты баспа жұмыстары, оның ішінде үш мақала SCOPUS базасында, үшеуі ҚР Білім және Ғылым министрлігі жанындағы білім және ғылым саласын бақылау комитеті ұсынған басылымдарда және төрт халықаралық конференцияда жарияланды.

Диссертация көлемі мен құрылымы: Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт бөлімнен, қорытынды және 187 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен, 103 беттен, 49 суреттен, 7 кестеден тұрады.

Толықтырғыш материалын $YBa_2Cu_3O_y$ таңдау мынадай негіздерге суйенеді: бұл материалдың көптеген локалды күйі концентрациясын оттегін енгізу арқылы реттеуге болатын, зарядталған орталықтар түрінде байқалатын зарядталған ақаулармен байланысқан, ал бұл оз кезегінде ПКМ электронды-құрылымдық күйіне өз әсерін тигізеді; ЖТАӨ–тегі O4 және O5 позицияларындағы лабилді оттегінің болуы максимальды кең ауқымда өзгеруі мүмкін: y = 6 ÷ 7. y = 7 болғанда асқын өткізгішке ауысу температурасы $T_a \sim 90K$ асқын өткізгіш орторомды O-I құрылымда және металды фазада болады. Бұл жағдайда *b* ось бойынша ...−Cu1−O4−Cu1−... тізбегінде барлық оттегі позициясы толтырылған болса, *a* ось бойынша ...−Cu1−O5−Cu1−... тізбегіндегі O5 позициясы бос болады. $y = \sim 6$ болғанда ЖТАӨ тетроганальды T құрылым түзіледі. Бұл жағдайда материал диэлектрик болдады. $T_a \sim 60K$ (y ~ 6,5) O-II-фазасын қосқанда оның O4 және O5 оттекті позициялары бос болады. Келесі жағынан $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ жақсы зерттелген және әр түрлі әсер кезіндегі құрылымдық өзгерістері белгілі.

Бірінші тарауда полимерлік композит материалдардың қасиеттері мен құрылымына сәулелендірудің әсеріне байланысты әдебиеттерге шолу жасалынған.

Жұмыстың екінші тарауында ИҚ және Раман спектроскопия әдісімен "Полиимид -$YBa_2Cu_3O_{6.7}$" жүйесінің құрылымдық өзгерістерін зерттеу бойынша тәжірибелік мәліметтер көрсетілген. Раман және ИҚ-спектроскопия әдістері басқа әдістермен салыстырғанда әр түрлі полимерлік композит материалдардың құрылымдық өзгерістерін зерттеу кезінде аса сезімтал және сенімді болып табылатыны көрсетілген. Ультракүлгін аймақта "Полиимид -$YBa_2Cu_3O_{6.7}$" жүйесінің оптикалық сипаттамаларын зерттеу әдістемесі әзірленді. Алынған мәліметтер негізінде есептеулер жүргізілді және жұтылу және сыну коэффициенті бойынша деректер алынды.

Үшінші тарауда «Полиимид-$YBa_2Cu_3O_{6.7}$» композит материалын төменгі температуралық жасытуға дейінгі және кейінгі оптикалық қасиеттерінің өзгерісі қарастырылған. Сұйық азот полимерлік композит материалының және полиимидтің құрылымына әсерін тигізбейді, ал амплитуданың 4200-1750см$^{-1}$ аймақта төмендеуі полиимид құрылымындағы еркін иондардың азаюымен түсіндіріледі. Концентрациясы 0,5% масс. үлгі спектрінде жаңа шыңдардың пайда болуы $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ тізбегіндегі Cu-O байланысының деформациялық тербелісімен және O(4) оттегінің бір немесе бірнеше кемтігі маңайында Cu(1) – O(1) тізбегі тербелісімен сипатталады. Басқада оқшауланған гидроксилді топтардың жұтылу жолақтарының болмауы ЖТАӨ молекула бетінің полимерлік матрицамен жоғары дәрежеде жабылғандығымен түсіндіріледі. ИҚ-спектрлердің негізгі жазбасының өзгеруі және сұйық азотта өңдегеннен кейін барлық үлгілер үшін жаңа шыңдардың пайда болуы азот молекулаларының ПКМ торына кіруімен байланысты, бұл тордың энергетикалық жағдайын өзгертеді және соның салдарынан $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ еркін иондардың арасындағы өзара әрекеттесу энергиясы артады. Полиимид үлбірді төмен температуралы жасыту жарық өткізу коэффициентін 3-6% азайтады, бұл материал көлемінде бос радикалдардың концентрациясының азаюымен байланысты. Ал бос радикалдар мөлшерінің азайуы үлгілердің ИҚ-спектрінің қарқындылығының өзгерісімен тағайындалды YBCO толықтырғыштың полимерлік матрицасына 0,5% концентрациясын енгізу жарық өткізу коэффициенті спектрінде өзгерістерді тудырады. Толқын ұзындықтары 450 – 1100 нм аймағында жарық өткізу коэффициенті бастапқы мәнімен салыстырғанда шамамен 15%-ға артады. 450-1100 нм аймағында, 0,05% және 0,1% концентрациялары бар үлгілер үшін жарықты өткізу коэффициентінің шамасы тұрақты болып қала береді және полиимидті үлбірдің спектрінен айырмашылық көп болмайды.

Төртінші тарауда гамма сәулелендірілген композит материалының оптика-механикалық қасиеттерінің өзгерісі келтірілген. Гамма сәулелендіру 600 кГр дозасына дейін полиимид үлбірінің мөлдірлігіне 550 – 1100 нм спекртр аймағында әсерін тигізбейді. Полиимидті үлбірді 250 және 600 кГр дозамен сәулелендіргенде 220-300 нм диапазонда, оттегі атомдарының артуымен және диенді құрылымдардың түзілу тарапынан оптикалық өткізуден туындаған әлсіз жұқа құрылым белгілерін туғызады. ПКМ γ-сәулелендіру үлбір мөлдірлігін бәсеңдетеді, ал толықтырғыш

концентрациясының артуы мөлдірлікті жоғарлатады. Сәулелендіргеннен кейін үлгілер күңгірттеу болады, бұл полиимид матрицасының корбондалу процесінің орын алғандығын дәлелдейді. Осының әсерінен «ПИ- $YBa_2Cu_3O_{6,7}$« композитінің құрылымы беріктірек және кристалдырақ болады. Бұл факт полимер матрицадағы оттегі атомдарының артқандығы мен $YBa_2Cu_3O_{6,7}$ толықтырғышында олардың саны азайатындығын түсіндіреді. ПКМ оттегі концентрациясының мұндай өзгерісі сыну көрсеткіші мен экстинкция коэффициентінің өзгерісін туғызды. 600 – 1100 нм диапазонда ПКМ қолжеткізілген мөлдірлікті сақтайды. Толықтырғыштың әр түрлі концентрациясын енгізу барлық ПКМ жұтылу шекарасының ~2,3 эВ тан ~3,9 эВ бірдей ығысуын туғызады. Ал ~3,7 эВ тан ~4,1 эВ интервалында ~$1{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$ ден ~$11{,}0\cdot10^4$ $см^{-1}$, ~9% ке кенеттен секіруге әкеледі. YBCO толықтырғыш және гамма сәулелендіру полиимидтің аморф күйден кристалитті күйге ауысуын туғызады. Бұл әсерлер матрицада оттегі мен көміртегінің азаюына және YBCO бөлшегі маңайында белсенді шекаралық қабаттардың пайда болуына әкеледі. Бірдей дозамен сәулелендірілген концентрациясы 0,05 % масс. және 0,1 % масс. толықтырғыштар енгізу таза полиимидпен салыстырғанда экстинция коэффициентін ~50% төмендетеді, ал С = 0,5 % масс. оның мәнін ~200% бірден артады. Бұл толықтырғыш бөлшегі бетімен іргелес жатқан полимерде жұқа адсорбциялы қабат түзілуімен байланысты. Ал 0,5% масс. ПКМ экстинция коэффициент мәнінің бірден артып кетуі құрылымды белсенді толықтырғыштардың матрица макромолекулаларына әсер ету радиусы бірден артып, 10 μm жететіндігмен байланысты.