

Так как $R_1 = 17 > W_0 = 10$, то снова переходим к шагу 3, но вместо $A_0 = 39$ принимаем $A_1 = 37$, вместо $R_0 = 19$ — значение $R_1 = 17$.

После второй итерации, повторив все действия шага 3, получаем план:

$$a_{51} = 10, a_{52} = 10, a_{33} = 9, a_{34} = 7; \\ a_2 = 36, R_2 = 16, C_{\max} = 2,25.$$

После третьей итерации:

$$a_{31} = 6, a_{52} = 10, a_{33} = 9, a_{34} = 7; \\ a_3 = 32, R_3 = 14, C_{\max} = 2,28.$$

После четвертой итерации:

$$a_{31} = 6, W_3 = 3, a_{12} = 2, W_1 = 1, a_{33} = 9, W_3 = 3, a_{34} = 7, W_3 = 3, \\ a_4 = 24, R_4 = 10, C_{\max} = 2,40.$$

Итак, получен оптимальный план, поскольку $R_4 = W_0 = 10$.

Полученный нами результат означает, что нам необходимо 10 маломощных разбрызгивателей (600 Вт), чтобы покрыть всю зону орошения.

Заключение

В настоящее время в Казахстане не освоено около 65 % разведанных золотосодержащих месторождений. Наиболее экономичным методом добычи золота является кучное выщелачивание. Представленная в настоящей работе схема распределения разбрызгивателей окажется полезной на стадии технико-экономического обоснования проекта разработки того или иного месторождения.

Список литературы

1. Кучное выщелачивание золота. Зарубежный опыт и перспективы развития. Справочник / Под ред. В.В.Караганова и Б.С.Ужкенова. — М., Алматы, 2002. — 260 с.
2. Цой С., Цхай С.М. Прикладная теория графов. — Алма-Ата: Наука, 1971 — 500 с.
3. Харари Ф. Теория графов. — М.: Мир, 1973. — 512 с.
4. Басакер Р., Саати Т. Конечные графы и сети. — М.: Наука, 1974. — 368 с.

УДК: 541.64 + 678.744

Г.К.Кудайберген¹, Ж.К.Садакбаева², Ж.Е.Ибраева², С.Е.Кудайбергенов², К.К.Есенбаева¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт полимерных материалов и технологий, Алматы

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ЗОЛОТА

Ионы-плазмалық бурку әдісімен алтынның жұқа қабаты түсірілген полиэтилентерефталат қабықшаларының құрылымдық ерекшеліктеріне микроскопиялық зерттеу жүргізілген. Қалыңдығы 3–30 нм қабаттардағы металдардың механикалық сипаттамалары (пластикалық деформация шамасы, беріктілігі) олардың қабат қалыңдығының азаюына қарай өсетіні көрсетілген.

Mechanical properties of nanocomposites on the basis of polyethyleneterephthalate and gold. Microscopic studies of structural peculiarities of poly(ethyleneterephthalate) films, on which thin gold layers were deposited by ion-plasma method, have been carried out. It has been shown that mechanical characteristics of metals (the value of plastic deformation, durability) in layers with thickness 3–30 nm increase with decrease of layer thickness.

Полимерные пленки с тонкими металлическими покрытиями нашли широкое практическое применение в микроэлектронике, вычислительной технике, фармацевтической и упаковочной промышленности [1], в связи с чем изучение свойств таких систем имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение. Однако, несмотря на исключительную важность сведений о свойствах веществ-

ва в наносоостоянии, проблема их оценки пока далека от своего решения. В частности, практически отсутствуют сведения о деформационно-прочностных свойствах твердого тела, имеющего размеры единицы-десятки нанометров, что объясняется, в первую очередь, экспериментальными трудностями испытаний объектов столь малого размера.

В данной работе предложен новый подход для оценки деформационно-прочностных свойств межфазных слоев золота, нанесенного на полиэтилентерефталатную пленку.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной подложки использовали промышленные пленки аморфного неориентированного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 100 мкм. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6×20 мм. Слои золота на поверхности пленки получали методом ионно-плазменного напыления на установке «Eiko IB-3» при токе 2 мА. Толщину наносимого золота регулировали временем напыления. В выбранных условиях напыления толщина металла составляла от 3 до 30 нм. Растяжение пленок до необходимой степени удлинения с постоянной скоростью 10 мм/мин осуществляли на динамометре «Instron-1122». Температура деформирования составляла 20 °С и 90 °С, т.е. ниже и выше температуры стеклования ПЭТФ.

Микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-520», атомно-силового микроскопа «Nanoscope-IIIa» («Digital Instruments», Санта-Барбара, США) в контактном режиме сканирования и трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) «LEO 912AB» с OMEGA-фильтром (Carl Zeiss, Германия). В последнем случае исследовали на просвет ультратонкие срезы полимера, полученные с помощью алмазного ножа на микротоме фирмы «Reichert-Jung».

Для определения толщины металлического покрытия в зависимости от времени его напыления на стеклянные пластинки наносили слои золота различной толщины ионно-плазменным методом, варьируя время напыления, после чего в нанесенном на стекло покрытии деревянным острием делали царапину, и полученный разрыв исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в режиме контактных сил (использование полимерной подложки вместо стеклянной не дало результатов вследствие податливой поверхности полимера, из-за чего деревянное острие процарапывало его на большую глубину и оценка толщины покрытия становилась невозможной). Результаты такой оценки представлены на рисунке 1.

Разрыв в покрытии отчетливо регистрируется с помощью АСМ (рис. 1а), а соответствующая ему профилограмма (рис. 1б) позволяет с достаточно высокой точностью оценить толщину нанесенного покрытия.

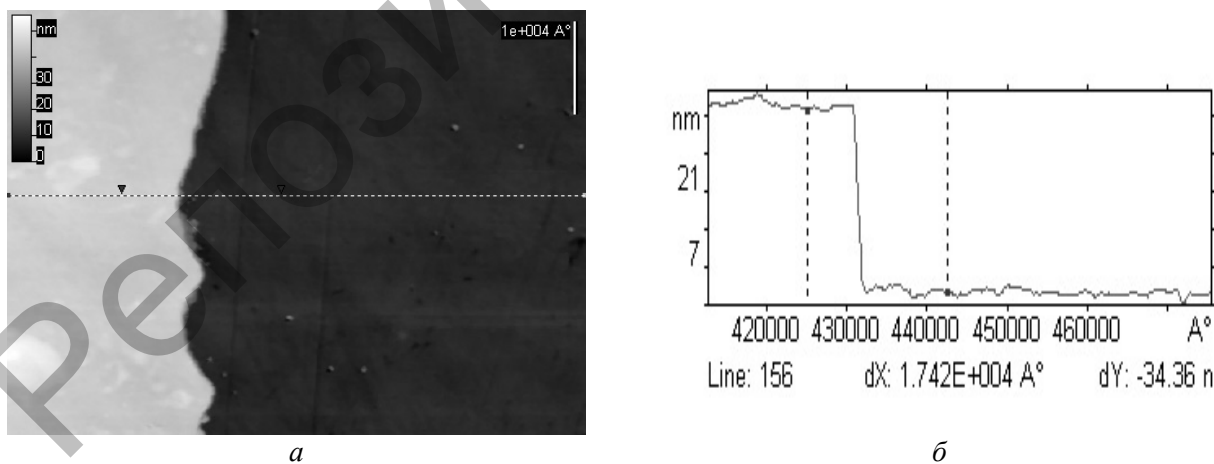


Рис. 1. АСМ-изображение и профилограмма поверхности стекла с тонким золотым покрытием (светлая часть на микрофотографии слева — слой золота, темная часть справа — поверхность стекла)

Таким путем был получен калибровочный график в координатах толщина покрытия — время напыления, который в дальнейшем использовали для нанесения на ПЭТФ пленки слоя золота или платины необходимой толщины.

В работах [2–5] проведено прямое электронно-микроскопическое исследование поверхности полимерных пленок с тонкими твердыми покрытиями после их деформации в условиях одноосного растяжения. Показано, что независимо от физического состояния полимерной подложки фрагментация покрытия осуществляется преимущественно по механизму «деления каждого фрагмента на две равные части» [5]. В случае, когда полимерная подложка находится в высокоэластическом состоянии, покрытие разрушается с образованием не только фрагментов, но и регулярного микрорельефа вдоль оси вытяжки композита. На рисунке 2 представлена электронная микрофотография рельефа поверхности ПЭТФ пленки, на которую было нанесено тонкое (10 нм) золотое покрытие, после ее растяжения на 50 % при 90 °С. Хорошо видно, что разрушение покрытия на поверхности полимера-подложки сопровождается возникновением ансамбля фрагментов (светлые полосы), достаточно однородных по размерам.

Регулярная фрагментация жесткой оболочки обусловлена особенностями передачи механического напряжения от податливого основания твердому покрытию через границу раздела. Независимо от того, однородно или неоднородно (с образованием шейки) деформируется податливая подложка, средний размер (L) фрагмента разрушения в направлении оси растяжения оказывается равным [6, 7]:

$$L = 3h\sigma^*/\sigma_0, \quad (1)$$

где h — толщина покрытия; σ^* — предел его прочности и σ_0 — напряжение в подложке.

Таким образом, деформация полимера с тонким твердым покрытием позволяет связать важнейшую характеристику твердых тел — их прочность при растяжении, со средним размером фрагментов разрушения L , возникающих при деформировании указанных систем. Размер фрагментов легко определяется в прямых микроскопических экспериментах. Очевидно, что найденная взаимосвязь является основой прямого метода оценки деформационно-прочностных свойств покрытий любой толщины, в том числе и нанометрового диапазона, нанесенных на полимерные подложки.

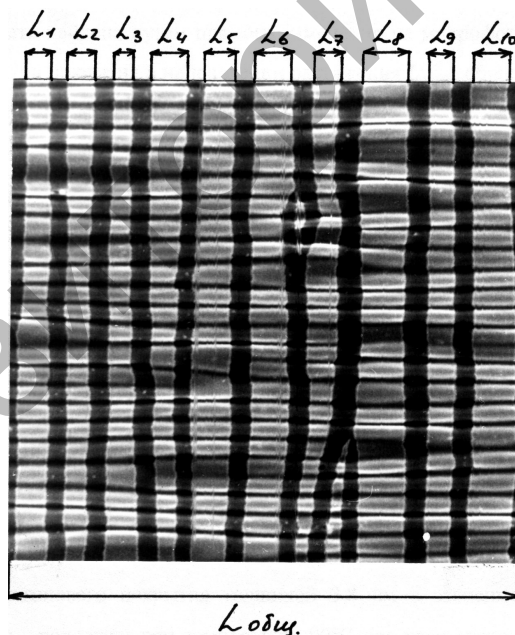


Рис. 2. Схема для расчета величины пластической деформации покрытия при растяжении полимера подложки

Изменение механических свойств покрытий связано с образованием межфазного переходного слоя, представляющего собой очень тонкую (на нанометровом уровне) дисперсию металлических кластеров, внедренных в полимер [8]. Слой образуется в ходе нанесения металла в поверхностном слое полимера методом ионно-плазменного напыления.

Для установления влияния структуры межфазного промежуточного слоя на картину фрагментации покрытия, и, соответственно, деформационно-прочностные свойства нанокompозитов, представляло интерес выявить влияние на указанные характеристики способа нанесения покрытия — прерывного и непрерывного. Прерывный (поэтапный) режим был выбран для предотвращения нагрева по-

лимерной подложки в ходе нанесения покрытия, т.е. через 1 минуту напыления образец охлаждался в течение 10 мин. В непрерывном режиме остановок в режиме напыления не происходило. Можно было предположить, что вследствие нагревания полимерной подложки большее количество металла может быть имплантировано в поверхностный слой полимера, что, в свою очередь, приведет к увеличению толщины или изменению структуры промежуточного слоя.

Полученные нанокомпозиты с различной номинальной толщиной золота в прерывном и непрерывном режиме напыления были подвергнуты растяжению при 20 °С и 90 °С, т.е. соответственно ниже и выше T_c полимерной подложки. На первый взгляд, наблюдаемая картина фрагментации и рельефообразования покрытий не зависят от режима напыления металла (рис. 3). Образующиеся в ходе разрушения фрагменты ориентированы в направлении, перпендикулярном оси вытяжки полимера, а направление образования микрорельефа совпадает с направлением вытяжки подложки.

На основании полученных микрофотографий была определена средняя ширина фрагментов разрушения и с помощью уравнения (1) вычислены прочность и величина пластической деформации покрытий для двух режимов напыления металлов.

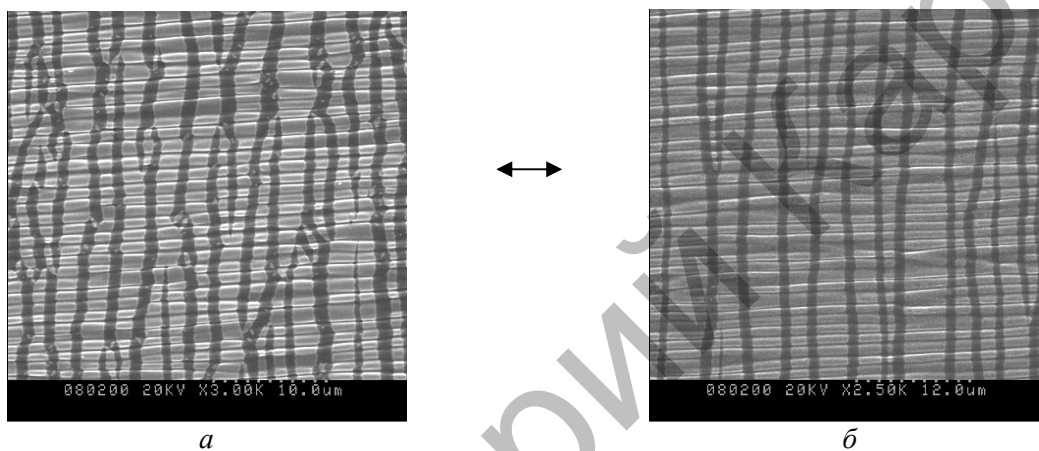


Рис. 3. Микрофотографии разрушения золотого покрытия толщиной 10 нм на ПЭТФ подложке после одноосного растяжения на 100 % при 90 °С при прерывном (а) и непрерывном (б) режимах напыления. Светлым полосам соответствуют полосы металла, а темным — полимера. Стрелкой обозначена ось растяжения полимерной подложки

Найдено, что ширина фрагментов разрушения и их прочность зависят от способа нанесения покрытия на ПЭТФ-подложку: независимо от температуры растяжения для прерывного режима напыления металла ширина фрагментов больше, чем для непрерывного.

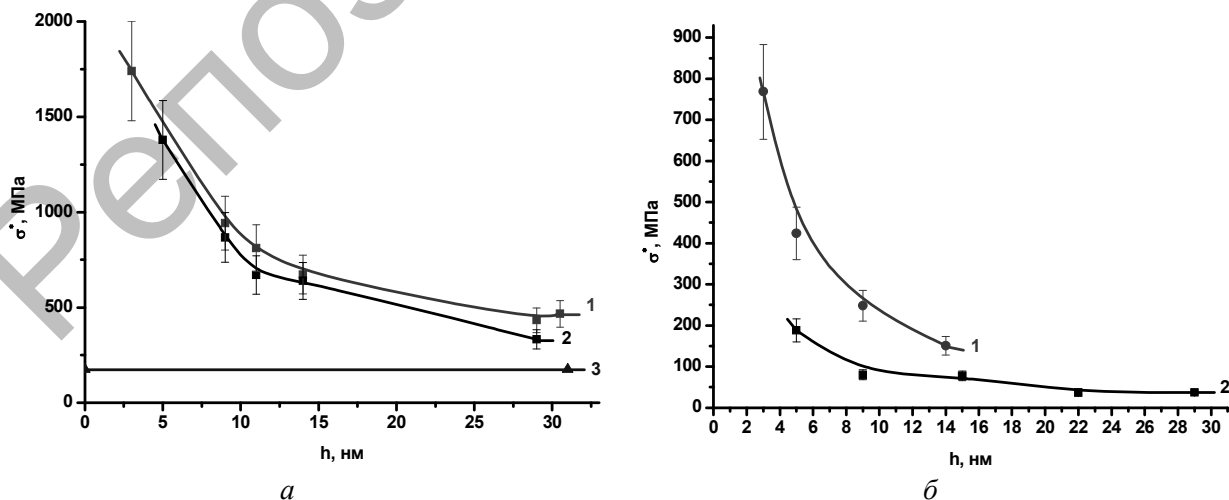


Рис. 4. Зависимость прочности (σ) золотого покрытия при 20 °С (а) и 90 °С (б) от толщины нанесенного покрытия для прерывного (1) и непрерывного (2) режимов нанесения покрытия. Прочность золота в блоке (3)

Зная ширину фрагментов разрушения L и номинальную толщину покрытия h , а также напряжение в полимере σ_0 , рассчитанное из динамометрических кривых растяжения, были определены прочности покрытий согласно уравнению (1).

На рисунке 4 представлены графики зависимости прочности покрытия на ПЭТФ-подложке от его номинальной толщины для двух режимов напыления золота и двух температур растяжения нанокомпозитов.

Видно, что в области малых толщин (3–15 нм), независимо от температуры растяжения (20 °С или 90 °С), прочность слоев увеличивается с уменьшением толщины нанесенного покрытия. При толщине слоя более 20 нм прочность покрытия перестает зависеть от толщины. Как уже упоминалось, это явление связано с тем, что в процессе ионно-плазменного напыления металла происходит его частичное проникновение в поверхностный слой полимера, что, в свою очередь, приводит к формированию дисперсного композита, в котором частицы наполнителя и полимер перемешаны на наноуровне. Такая структура нанокомпозита облегчает скольжение частиц металла по полимерным прослойкам, и этот механизм деформации обеспечивает увеличение прочности в нанокристаллических материалах [9]. При увеличении толщины покрытия вклад межфазного промежуточного слоя в общую прочность покрытия непрерывно снижается, и поэтому прочность уменьшается и становится сопоставимой с прочностью металла в блоке.

Эффект упрочнения металлического покрытия при уменьшении его толщины имеет общий характер и проявляется как при прерывном, так и непрерывном режимах напыления. Однако размер фрагментов, а соответственно, и прочность покрытия при прерывном режиме напыления, оказались выше, чем при непрерывном режиме. Заметим, что влияние режима напыления на прочность покрытий для ПЭТФ, деформированного в стеклообразном состоянии (деформация при 20 °С) проявляется в меньшей степени, чем для ПЭТФ, деформированного в каучукоподобном состоянии (деформация при 90 °С). Влияние режима напыления металла на ширину фрагментов разрушения и прочность покрытия может быть связано с изменениями в межфазном переходном слое. Очевидно, это связано с тем, что при прерывном способе напыления количество металла, имплантированного в поверхностный слой полимера, увеличивается, в связи с чем возрастает и влияние переходного слоя на измеряемую величину прочности.

Для нанокомпозитов ПЭТФ с золотом, полученных в двух режимах напыления металлов и деформированных при 20 °С, была определена зависимость пластической деформации от номинальной толщины покрытия (рис. 5). Величина пластической деформации покрытий различной природы при деформировании полимера-подложки определяется согласно уравнению, связывающему размеры фрагментов разрушения с деформациями полимера и покрытия [6]:

$$\varepsilon_{\text{покр.}} = \frac{L_{\text{покр.}}}{L_{\text{общ.}}} \lambda_{\text{полим.}} - 1, \quad (2)$$

где $L_{\text{покр.}}$ и $L_{\text{общ.}}$ — ширина фрагментов разрушения и общая длина образца или отрезка, на котором проведены измерения; λ — степень вытяжки полимера.

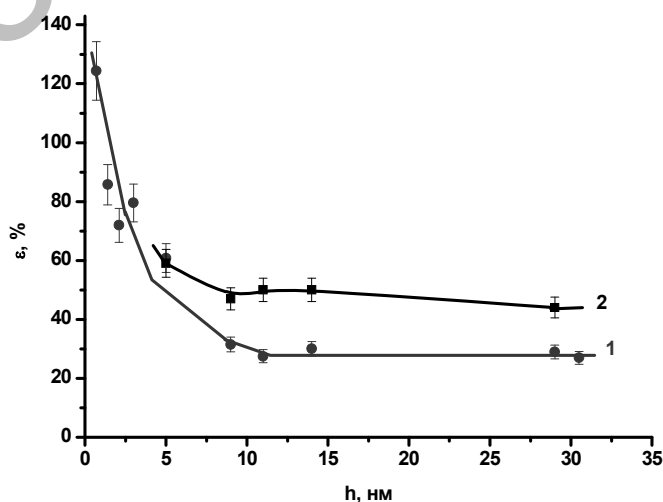


Рис. 5. Зависимость величины пластической деформации золотого покрытия (ε) при 20 °С от толщины нанесенного покрытия для прерывного (1) и непрерывного (2) режима нанесения покрытия

Более высокие значения пластической деформации наблюдаются для режима непрерывного напыления металла, т.е. более высокая прочность покрытия соответствует его меньшей по величине пластической деформации.

Таким образом, нанесение тонких покрытий на полимерные пленки с последующей их деформацией позволяет получать объективную информацию о деформационно-прочностных свойствах твердых тел в слоях нанометрового диапазона в условиях одноосного растяжения. Показано, что механические характеристики металлов (величина пластической деформации, прочность) в слоях толщиной 3–30 нм возрастают с уменьшением толщины слоя, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и существованием межфазного переходного слоя, в котором частицы металла перемешаны с тонкими полимерными прослойками на наноуровне. Изменение режима напыления металла оказывает влияние на деформационно-прочностные свойства покрытий, что связано с изменением структуры межфазного промежуточного слоя.

Список литературы

1. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. — М.: Физматлит, 2008. — 203 с.
2. Волинский А.Л., Баженов С.Л., Бакеев Н.Ф. Структурно-механические аспекты деформации систем «твердое покрытие на податливом основании» // ЖВХО. — 1998. — Т. 42. — № 3. — С. 57–65.
3. Volynskii A., Bazhenov S., Lebedeva O., Bakeev N. Mechanical buckling instability of thin coatings deposited on soft polymer substrates // J. Mater. Sci. — 2000. — Vol. 35. — P. 547–560.
4. Volynskii A., Bazhenov S., Lebedeva O. Multiple cracking of rigid platinum film covering polymer substrate // J. Appl. Polymer Sci. — 1999. — Vol. 72. — P. 1267–1278.
5. Баженов С.Л., Волинский А.Л., Лебедева О.В. и др. Новый механизм поверхностной неустойчивости в полимерах с тонким металлическим покрытием // Высокомолек. соед. А. — 2001. — Т. 43. — № 5. — С. 844–859.
6. Волинский А.Л., Чернов И.В., Бакеев Н.Ф. Явление возникновения регулярного микрорельефа при деформировании полимеров, имеющих твердое покрытие // ДАН. — 1997. — Т. 355. — № 4. — С. 491–502.
7. Huck W.T.S., Bowden N., Onck P. Ordering of spontaneously formed buckles on planar surfaces // Langmuir. — 2000. — Vol. 16. — № 7. — P. 3497–3508.
8. Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 5–6. — С. 114–120.
9. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах. — М.: Янус, 2007. — 178 с.