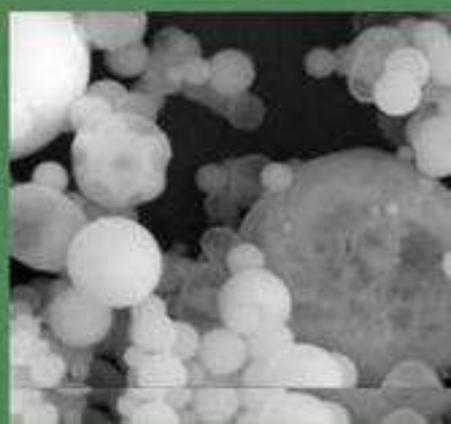
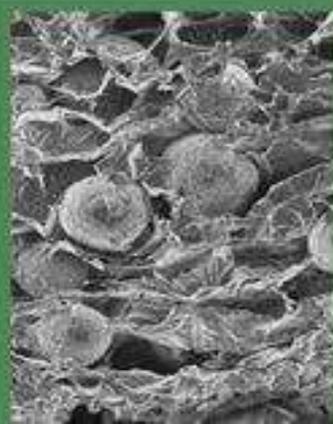
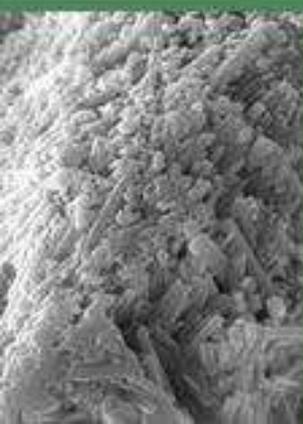


**А.Г. КОЛМАКОВ,
С.М. БАРИНОВ, М.И. АЛЫМОВ**

**ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИЙ
И ПРИМЕНЕНИЕ
НАНОМАТЕРИАЛОВ**



**А.Г. Колмаков,
С.М. Баринов, М.И. Алымов**

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ
И ПРИМЕНЕНИЕ
НАНОМАТЕРИАЛОВ**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2013

УДК 539.2:621.3.049.77

ББК 22.36

К 60



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 12-03-07000

Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. **Основы технологий и применение наноматериалов.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. — 208 с. — ISBN 978-5-9221-1408-0.

Монография посвящена обобщению результатов исследований в области технологии получения и применения наноматериалов. Проанализированы как результаты исследований, проведенных с участием авторов монографии и поддержанных проектами РФФИ, так и литературные данные, в том числе отечественные. Рассмотрены перспективы применения наноматериалов, причины их специфики, проанализированы основные подходы к терминологии и классификации, приведены основные методы получения наноматериалов с привязкой к свойствам и использованию получаемых материалов и изделий, проведено обобщение основных областей применения и возможных ограничений.

Монография представляет интерес для научных и инженерных работников, а также аспирантов и студентов старших курсов.

Рецензенты: академик М.В. Алфимов, академик В.М. Иевлев

Научное издание

КОЛМАКОВ Алексей Георгиевич

БАРИНОВ Сергей Миронович

АЛЫМОВ Михаил Иванович

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Редактор *Е.С. Артоболевская*

Оригинал-макет: *И.Г. Андреева*

Оформление переплета: *Н.Л. Лисицына*

Подписано в печать 15.01.2013. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13. Уч.-изд. л. 15. Тираж 300 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов

в ППП «Типография «Наука»

121099, г. Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 978-5-9221-1408-0

© ФИЗМАТЛИТ, 2012

© А.Г. Колмаков, С.М. Баринов,
М.И. Алымов, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1. Перспективы развития наноматериалов и нанотехнологий	7
2. Понятие о наноматериалах. Основы классификации и типы структур наноматериалов	15
2.1. Терминология	15
2.2. Подходы к классификации наноматериалов	18
2.3. Основные типы структур наноматериалов	20
2.4. Основные методы получения наноматериалов	22
3. Физические причины специфики наноматериалов	23
4. Порошковая нанометаллургия	27
4.1. Получение и применение нанопорошков.	27
4.2. Методы формования изделий из нанопорошков	39
4.3. Применение порошковых наноматериалов.	44
5. Жидкофазные технологии получения накомпозитов	49
6. Технология наноаморфных материалов	53
7. Технология интенсивной пластической деформации	61
8. Нанотехнологии модификации поверхности.	65
8.1. Технологии, основанные на физических процессах.	65
8.1.1. Методы физического осаждения из паровой фазы (65).	
8.1.2. Лазерная группа методов (88). 8.1.3. Газотермическое	
напыление (99). 8.1.4. Наплавка наноконпозиционного поверх-	
ностного слоя (104). 8.1.5. Интенсивная пластическая дефор-	
мация поверхностного слоя (107).	
8.2. Технологии, основанные на химических процессах	110
8.2.1. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) (110).	
8.2.2. Осаждение с использованием плазмы тлеющего разря-	
да (111). 8.2.3. Другие методы (111). 8.2.4. Примеры исполь-	
зования технологий, основанных на химических процессах, для	
создания изделий наноиндустрии (111).	

9. Фуллерены и нанотрубки	118
9.1. Фуллерены	119
9.2. Нанотрубки	127
10. Квантовые точки, нанопроволоки и нановолокна	138
11. Нанотехнологии в биологии и медицине	145
11.1. Нанокристаллическая биокерамика	145
11.2. Нанокompозиты для имплантатов	156
11.3. Лекарства и биопрепараты.	165
11.4. Нанодиагностика и наноинструменты	171
12. Основные области применения наноматериалов и возможные ограничения	178
Заключение	182
Список литературы	183

Введение

Практический и научный интерес к наноматериалам, достигший значительного развития в последние годы, был связан с ожиданиями резкого роста уровня эксплуатационных свойств изделий из таких материалов или даже их качественного изменения. Эти ожидания основывались на данных предшествующих научных исследований по влиянию размера структурных составляющих материалов на механические, физические, химические и другие свойства, которые указывали на то, что при переходе в область масштабов от 1 до 100 нм характер зависимостей свойств от размера может сильно изменяться. В чем-то такие ожидания оправдались, а в чем-то оказались завышенными. Тем не менее, были выявлены основные причины специфики свойств наноматериалов. Разработаны новые или усовершенствованы имевшиеся технологии их получения, накоплен определенный опыт их применения в различных областях человеческой деятельности.

В принципе, развитие направлений материаловедения, тем или иным образом связанных с наноматериалами и нанотехнологиями, началось еще в начале 20 века, хотя и не носило в то время названий с приставкой «нано». В первую очередь здесь можно назвать ряд технологий в области керамики, тонких пленок и покрытий. Начало бурного развития этого направления можно отнести к 1959 г., когда нобелевский лауреат Р. Фейнман предложил создавать новые материалы путем сборки малоразмерных объектов (атомов, молекул или их групп) [1]. В 1974 г. японец Н. Танигучи впервые ввел термин «нанотехнология» [2, 3]. Немецкий ученый Г. Глейтер в 1981 г. предложил создавать материалы с размерами зерен менее 100 нм, которые должны обладать многими интересными и полезными дополнительными свойствами по сравнению с традиционными микроструктурными материалами [5–7]. Он же и независимо от него отечественный ученый И. Д. Морохов ввели в научную литературу представления о нанокристаллах [6–9]. Позднее Г. Глейтер ввел в научный обиход также такие термины, как нанокристаллические, наноструктурные, нанофазные, нанокомпозитные и т. п. материалы [9–11]. Однако надо отметить, что в области научного направления, обозначенного в настоящее время как «наноматериалы и нанотехнологии», ученые стали работать очень давно. Из времен античности можно назвать Платона и Тита Лукреция Кара. Использовать отдельные сверхмелкие частицы для создания нужных предметов и материалов предлагали как средневековые алхимики, так и выдающиеся ученые 17–18 веков, как, например, М. В. Ломоносов и П. Гассенди. Очень интересным представляется описанный еще в 1881 г. писателем Н. С. Лесковым пример нанотехнологии — забивание наноразмерных гвоздей при установке на лапки блохи подков тульским мастером Левшой.

В настоящее время направления, связанные с получением и применением наноматериалов, активно развиваются во всех ведущих странах мира, и их можно однозначно отнести к «ключевым» или «критическим» направлениям для экономической и оборонной мощи государства.

Опубликован ряд интересных изданий, посвященных наноматериалам и нанотехнологиям, например [2, 4, 6, 7, 11–18] и др. Основную задачу данной монографии авторы видят в тематически взаимосвязанном представлении результатов исследований российских ученых в области технологий и применения наноматериалов на основе междисциплинарного подхода, не углубляясь в узкоспециальные особенности конкретных технологий и фундаментальные физико-химические аспекты размерного эффекта. При этом следует заметить, что по вполне понятным причинам подробная информация по технологиям изготовления промышленных наноматериалов и изделий из них в открытой литературе, как правило, не приводится.

В данной книге приведены сведения общего характера об основах технологий и применении наноматериалов, а также результаты исследований, выполненных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, членами коллектива которого и являются авторы данной книги.

1. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В настоящее время интерес к новому классу материалов в области как в фундаментальной и прикладной науки, так и в промышленности и бизнесе постоянно увеличивается [6, 8, 11–18]. Это обусловлено такими причинами, как:

- стремление к миниатюризации изделий,
- уникальные свойства материалов в наноструктурном состоянии,
- необходимость разработки и внедрения новых материалов с качественно и количественно новыми свойствами,
- развитие новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации,
- практическое внедрение современных приборов исследования и контроля наноматериалов (зондовая микроскопия, рентгеновские методы, нанотвердость),
- развитие и внедрение новых технологий (ионно-плазменные технологии обработки поверхности и создания тонких слоев и пленок, LIGA-технологии (Litographie-Galvanoformung-Adformung), представляющие собой последовательность процессов литографии, гальваники и формовки, технологии получения и формования нанопорошков и т. п.).

Развитие фундаментальных и прикладных представлений о наноматериалах и нанотехнологиях уже в ближайшие годы может привести к кардинальным изменениям во многих сферах: энергетике, электронике, информатике, машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, экологии. Наряду с компьютерно-информационными технологиями и биотехнологиями, нанотехнологии являются фундаментом научно-технической революции в 21 веке [8, 11–18].

Дополнительные капиталовложения в наноструктурные исследования для медико-биологического и химико-фармацевтического применений сравнимы с дополнительными вложениями средств на аналогичные исследования в области электроники [15–20]. В развитых странах осознание ключевой роли, которую уже в недалеком будущем будут играть результаты работ по нанотехнологиям, привело к разработке широкомасштабных программ по их развитию на основе государственной поддержки. Так, в 2000 г. в США принята приоритетная долгосрочная комплексная программа, названная Национальной нанотехнологической инициативой (ННИ) и рассматриваемая как эффективный

инструмент, способный обеспечить лидерство США в первой половине текущего столетия. Бюджетное финансирование этой программы к 2003 г. увеличилось по сравнению с 2000 г. в 2,5 раза и достигло 710,9 млн долл. Аналогичные программы приняты уже более чем в тридцати странах мира, в том числе Европейским союзом, Японией, Китаем, Бразилией и рядом других стран [16–20]. В 2001 г. бюджет Национальной нанотехнологической инициативы США составил 465 млн долл., а расходы стран Западной Европы — около 270 млн долл. [16–20]. Всего в США за период 2001–2010 гг. на НИИ было выделено примерно 12,6 млрд долл. Новейшие открытия в этой области затрагивают важнейшие проблемы физики, биологии и техники.

Достаточно показательным фактом является очень большая доля научных публикаций по проблематике наноматериалов и нанотехнологий. Полностью эту долю определить довольно сложно, но по разным данным только за несколько последних лет опубликовано порядка 25–50 тысяч статей по данному направлению.

Промышленные круги постепенно убедились в том, что нанотехнологии создают новые возможности для развития бизнеса и конкуренции. В соответствии с существующими прогнозами мировой объем производства в области нанотехнологий через 5–10 лет должен превысить 1 трлн долларов, что приведет к созданию 2 млн новых рабочих мест [19].

Особенностью современного этапа науки о наносостоянии является [14–20] высокий технологический уровень разработок, тщательная характеристика полученных веществ по составу и структуре, обеспечение высокой селективности по размеру наночастиц, защита поверхности наночастиц от примесей. За рубежом основное направление наноструктурных исследований уже почти полностью сместилось от изучения и применения нанокристаллических веществ и материалов в область нанотехнологии, т.е. создания изделий и устройств с наноразмерными элементами. Основные области применения наноразмерных элементов — это создание новых материалов, электроника, медицина, химическая фармацевтика и биология. В последних трех областях проводимые сейчас исследования еще недавно выглядели фантастикой — это создание микронасосов и микросредств для доставки лекарств непосредственно к больным клеткам того или иного органа и других искусственных биологических наноструктур разного функционального назначения.

Официальная информация о развитии в России нанотехнологий и наноматериалов представлена на федеральном Интернет-портале «Нанотехнологии и наноматериалы» <http://www.portalnano.ru>. По фундаментальным исследованиям Россия пока не отстает существенно от уровня развитых стран, а в ряде случаев и опережает. В то же время по приборному обеспечению и технологиям отставание может быть велико [13–16, 18].

В целях преодоления разрыва в России начиная с 2002 г. начал приниматься ряд программ. Так, в 2002 г. был создан Научный Совет по наноматериалам при Президиуме РАН, а затем РАН была сформулирована Программа развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий и наноматериалов до 2015 г. Развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов было предусмотрено в Основах политики Российской Федерации в области науки и технологий на период до 2010 г. и дальнейшую перспективу (опубликованы в газете «Поиск» № 16, 19 апреля 2002 г.). В 2005 г. в федеральной целевой научно-технической программе (ФЦНТП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002–2006 годы» было открыто направление «Индустрия наносистем и материалы» с финансированием 2 млрд руб. на 2005 г. и 2,12 млрд руб. — на 2006 г. В ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы» на данное направление было выделено уже 134 млрд руб. Государственный университет управления в 2008–2009 гг. провел анализ состояния и тенденций развития рынка нанопродуктов в Российской Федерации. Результаты на 2009 г. приведены на рис. 1.1. Результаты исследования рейтинга среди стран-лидеров мировой наноиндустрии показали, что на 2009 г. Россия занимала в нем 7-е место [21].

Наиболее важным шагом по развитию nanoиндустрии в России стало принятие Президентской инициативой «Стратегия развития nanoиндустрии» (24 апреля 2007 г. № Пр-688) и реализация федеральной целевой программой «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы». В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 23 апреля 2010 г. № 282 «О национальной нанотехнологической сети» базовым институтом развития nanoиндустрии в России определена Национальная нанотехнологическая сеть.

ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы» представляет собой один из наиболее успешно реализованных и приведших к эффективным результатам стратегическим проектам России за последние десятилетия. Общий объем финансирования ФЦП в 2008–2011 гг. составил 27,3 млрд рублей.

К основному результату первого этапа Президентской инициативы и ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы» можно отнести создание инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации в форме Национальной нанотехнологической сети (далее — ННС) [21], включая:

- а) общую организационно-правовую структуру ННС;
- б) материально-техническую базу ННС, в том числе основы технологической и приборно-аналитической подсистем ННС;
- в) научно-технический задел для проведения исследований и разработок в области нанотехнологий и наноматериалов;

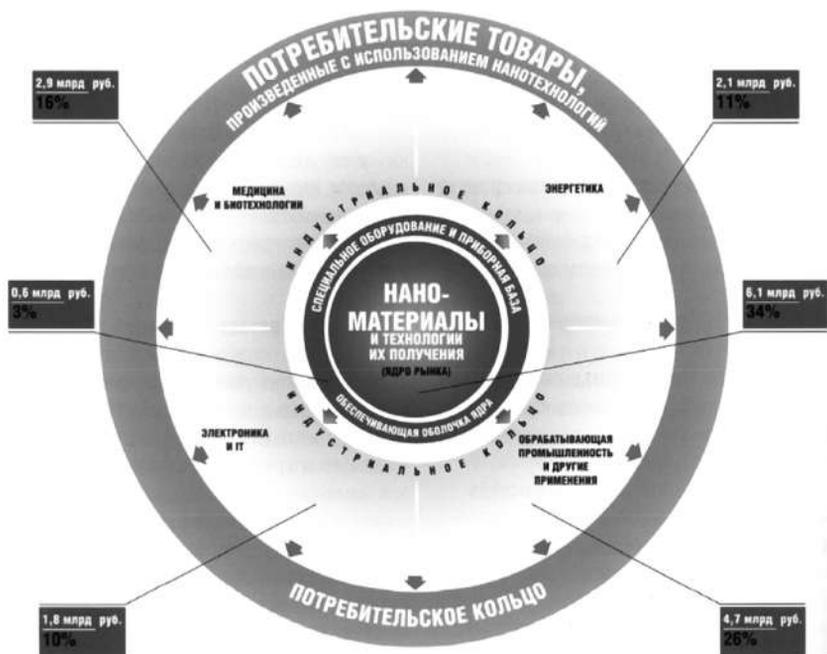


Рис. 1.1. Объемы продаж нанопродуктов в секторах nanoиндустрии РФ в млрд руб. и в %, 2009 г., по данным Государственного университета управления [21]

- г) начальную кадровую составляющую ННС, включая основание научных школ в области наноматериалов, нанотехнологий и наносистем;
- д) информационно-аналитическую систему развития nanoиндустрии (мониторинг, анализ, прогнозирование);
- е) информационно-коммуникационную систему (информационное обеспечение функционирования ННС);
- ж) систему мониторинга рынков продукции nanoиндустрии и бизнес-планирования;
- з) систему кадрового обеспечения nanoиндустрии;
- и) систему правового обеспечения деятельности участников ННС;
- к) систему метрологии, стандартизации и оценки соответствия.

Предполагается, что созданная инфраструктура должна служить основой для развития nanoиндустрии в Российской Федерации. Так, в основном завершено формирование конкурентоспособного сектора исследований и разработок в сфере nanoиндустрии для поддержания научно-технического паритета Российской Федерации с экономически развитыми странами мира по перспективным направлениям науки, определяющим стратегию развития nanoиндустрии и безопасность применяемых наноматериалов и нанотехнологий для здоровья и жизни

человека, обеспечен рост объемов производства продукции нанотехнологий, обеспечена разработка новых нанотехнологий и видов нанотехнологической продукции, которые могут быть доведены до промышленного внедрения и производства, заложены основы эффективной системы коммерциализации объектов интеллектуальной собственности в области нанотехнологий.

По состоянию на конец 2011 г. достигнуты следующие показатели, характеризующие развитие национальной nanoиндустрии [21]:

- доля уникальных, высокоточных, измерительных, аналитических, технологических приборов и оборудования, уникальных стендов и комплексов не старше 8 лет (с учетом их модернизации) в общей стоимости машин и оборудования составила 50 %;
- средний возраст научного и специального оборудования, приборов и устройств головных организаций отраслей в составе ННС составил не более 6 лет;
- численность персонала, проводящего исследования в области nanoиндустрии, составила более 21,5 тыс. человек, в том числе исследователей — 10,9 тыс. человек;
- доля исследователей, проводящих исследования в области nanoиндустрии, в общей численности исследователей составила: до 39 лет — 40 %, исследователей–докторов наук — 6 %, исследователей–кандидатов наук — 18,4 %;
- объем внутренних затрат на выполнение исследований и разработок по перспективным направлениям развития nanoиндустрии составил 28 млрд. рублей;
- объем средств федерального бюджета на выполнение исследований и разработок по перспективным направлениям nanoиндустрии составил 16,5 млрд рублей;
- выданные в России патенты на изобретения в области нанотехнологий на имя российских организаций и индивидуальных изобретателей, нарастающим итогом — 115 единиц;
- удельный вес публикаций России по проблематике nanoиндустрии в общем числе публикаций в ведущих научных журналах мира по nanoиндустрии составил не менее 1,8 %;
- объем продаж российской продукции nanoиндустрии составил 240 млрд рублей;
- стоимость лицензионных платежей при введении в хозяйственный оборот объектов интеллектуальной собственности в области nanoиндустрии составила 7 млрд рублей;
- удельный вес отечественной продукции nanoиндустрии в общем объеме продукции nanoиндустрии, реализованной на мировом рынке высоких технологий, составил 0,8 %;
- объем экспорта продукции nanoиндустрии составил 31 млрд рублей.

В настоящее время в Национальную нанотехнологическую сеть входят около 50 организаций. Важнейшим институтом ННС является система головных организаций по тематическим направлениям ННС, координируемых головной научной организацией ННС. В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 21.07.2010 г. № 471 головной научной организацией ННС является НИЦ «Курчатовский институт», а головными организациями по тематическим направлениям ННС являются: Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф. В. Лукина (№ 1 «Нанозлектроника в части прикладных и ориентированных НИОКР»), Московский государственный институт электронной техники (технический университет) (№ 2 «Наноинженерия»), Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (№ 3 «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»), ВНИИНМ им. А. А. Бочвара и Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (№ 4 «Функциональные наноматериалы для энергетики»), Исследовательский центр им. М. В. Келдыша (№ 5 «Функциональные наноматериалы для космической техники»), РНЦ «Курчатовский институт» (№ 6 «Нанобиотехнологии»), ЦНИИКМ «Прометей» и Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов (№ 7 «Конструкционные материалы»), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (№ 8 «Композиционные наноматериалы»), Центральный научно-исследовательский институт химии и механики (№ 9 «Нанотехнологии для систем безопасности»).

Деятельность головных организаций ННС направлена на концентрацию и координацию организационных и финансовых ресурсов для проведения исследований, в том числе междисциплинарных, и создание конкурентоспособной продукции nanoиндустрии с ранее недостижимыми технико-экономическими показателями.

Итоги реализации ФЦП — «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы», были подведены 6 декабря 2011 г. в Минобрнауки России на круглом столе «О формировании в России национальной нанотехнологической сети». (<http://www.portalnano.ru/db/library/?action=view&id=208>, http://nanogf.ru/events.aspx?cat_id=223&d_no=4077), на котором с докладом выступил ученый секретарь Совета национальной нанотехнологической сети, доктор физ.-мат. наук А. А. Шмаков. Было отмечено, что:

1. Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы» является важнейшим инструментом реализации первого этапа президентской инициативы «Стратегия развития nanoиндустрии» и Программы развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 г.

2. В соответствии с президентской инициативой «Стратегия развития nanoиндустрии» в 2011 г. в России будет завершен первый этап формирования национальной нанотехнологической сети. Созданная в рамках реализации ФЦП современная инфраструктура отечественной nanoиндустрии позволит обеспечить (и уже обеспечивает) конкурентоспособность российского сектора исследований и разработок в сфере нанотехнологий.
3. На втором этапе реализации президентской инициативы «Стратегия развития nanoиндустрии» (2012–2015 гг.) при конструктивном взаимодействии Минобрнауки России, НИЦ «Курчатовский институт», ОАО «РОСНАНО» и головных организаций ННС должна быть решена задача по дальнейшему развитию ННС, позволяющему осуществлять масштабное наращивание объема производства нанотехнологической продукции, в том числе за счет формирования отраслевых и территориальных научно-производственных кластеров, ориентированных на создание, производство и продвижение продукции nanoиндустрии на рынки высоких технологий.

Экспертным Советом головных организаций по тематическим направлениям ННС, прошедшим 31 января 2012 г. в НИЦ «Курчатовский институт», была одобрена Концепция развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2020 г. и на перспективу до 2025 г. Концепция скоординирована с документами стратегического планирования Российской Федерации, такими как: Концепция долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации до 2020 г.; Стратегия инновационного развития Российской Федерации на период до 2020 г. (инновационная Россия — 2020) (проект); Государственная программа «Развитие науки и технологий» на 2012–2020 гг. (проект).

Стратегическая цель Концепции заключается в становлении и развитии ННС как инструмента государственной координации и развития национальной nanoиндустрии как важнейшей самостоятельной отрасли экономики, а также масштабное наращивание объемов продукции nanoиндустрии и выход российских организаций–участников ННС на мировой рынок высоких технологий и завоевание Россией 10–12 % мирового рынка производства и продажи нанопродукции. Реализация Государственной программы планируется в три этапа: 1. «Инвестиции в ресурсно-инновационное обновление» — 2012–2015 гг., 2. «Инновационный прорыв» — 2016–2020 гг. и 3. «Новационное развитие» — 2021–2025 гг. Первые два этапа рассматриваются Концепцией как кратко- и среднесрочная перспективы, требующие детального определения мероприятий по реализации целей и задач этапов. Третий этап рассматривается Концепцией в перспективе как этап, для которого определены цели и параметры развития, которые должны быть достигнуты, без указания конкретных мероприятий по их достижению.

Ознакомление с вопросами наноматериалов и нанотехнологий имеет особую важность для подготовки специалистов, связанных с науками

о материалах. Это обусловлено междисциплинарным характером проблемы развития нанотехнологий [6, 7, 14, 15, 18].

Ряд специалистов считает, что успешное развитие нанотехнологий связано с процессами конвергенции наук и технологий [15]. По их мнению, конвергентные нано-, био-, инфо-, когнитивные науки и технологии (НБИК-технологии) являются практическим инструментом формирования новой техносферы как органической части природы. Процесс практического формирования конвергентных наук и технологий в России начался с создания в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» центра конвергентных технологий — Курчатовского НБИК-центра [15].

В развитых странах считается [16, 17, 19, 20], что одним из важнейших условий быстрого и успешного развития нанотехнологии является разработка учебных курсов и программ, которые позволяют профессионально подготовить новое поколение исследователей, инженеров и рабочих, способных работать в этой новой, достаточно сложной и мультидисциплинарной области науки и техники. Ключевую роль в финансировании программ образования и профессиональной подготовки в областях, прямо или косвенно связанных с нанотехнологиями, в США играет Национальный научный фонд совместно с Министерством обороны, Национальным институтом стандартов и технологий, Национальным институтом здоровья и рядом других федеральных агентств [20]. Важность подготовки кадров была учтена и в России: среди 50 организаций-членов ННС 40 являются образовательными учреждениями. К концу 2011 г. были сформированы 19 НОЦ ННС на базе Российского ун-та дружбы народов, Уральского ГУ, Саратовского ГУ, Владимирского ГУ, Вятского ГУ, Тамбовского ГУ, Московского гос. строительного ун-та, Дальневосточного ГТУ, Новосибирского ГТУ, Ужно-уральского ГУ, Пермского ГТУ, Казанского ГТУ, Уфимского гос. авиационного ТУ, Тюменского ГУ, Уральского ФУ, Северо-Восточного ФУ, Российского ГУ нефти и газа, Российского ГУ им. Канта, Московского педагогического ГУ.

2. ПОНЯТИЕ О НАНОМАТЕРИАЛАХ. ОСНОВЫ КЛАССИФИКАЦИИ И ТИПЫ СТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. Терминология

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается. Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы (рис. 2.1).

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структуры таких материалов. Согласно такому подходу материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными (или иначе нанофазными, нанокристаллическими, супрамолекулярными) [5, 8].

Выбор такого диапазона размеров не случаен, а определяется существованием ряда размерных эффектов и совпадением размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Нижний предел считается связанным с нижним пределом симметрии

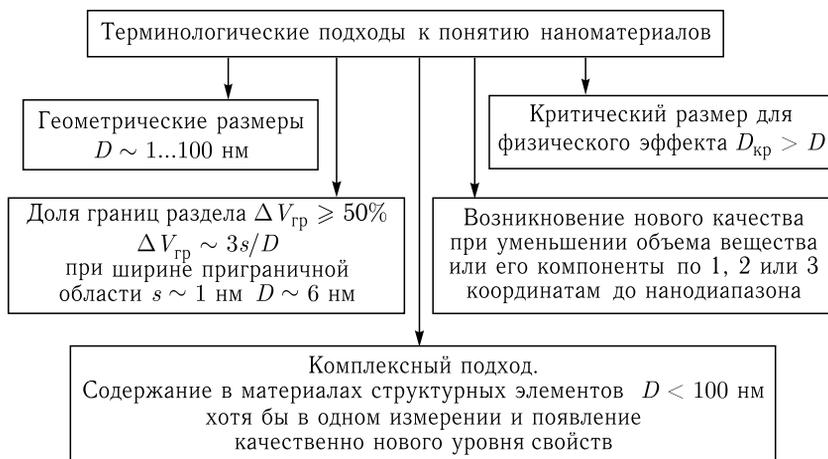


Рис. 2.1. Терминологические подходы к понятию наноматериалов

нанокристаллического материала [22, 23]. Дело в том, что по мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда будет наступать потеря некоторых элементов симметрии. По данным [22, 23] для наиболее широко распространенных кристаллов с ОЦК и ГЦК решеткой такой критический размер равен трем координационным сферам, что для случая железа составляет около 0,5 нм, а для никеля — около 0,6 нм. Величина верхнего предела обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при снижении размеров зерен именно ниже 100 нм [2, 3, 24].

Второй подход [3, 5, 25] связан с ролью поверхностей раздела в наноматериалах в формировании их свойств. В соответствии с ним размер зерен (D) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т. е. в интервале, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно $\Delta V \approx 50\%$ и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $\Delta V \sim 3s/D$, где s — ширина приграничной области. При разумном значении s около 1 нм 50%-ная доля поверхностей раздела достигается при $D = 6$ нм.

Существует также подход [6, 25, 26], в соответствии с которым для наноматериалов наибольший размер одного из структурных элементов должен быть равен или быть меньше размера, характерного для определенного физического явления. Так, для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств — размер однодоменного кристалла, для электропроводности — длина свободного пробега электронов. Однако такой подход не учитывает, во-первых, несоответствие размеров структурных элементов для разных свойств и материалов и, во-вторых, отличие характерных размеров для разных состояний одного и того же материала (например, отдельные частицы нанопорошка и зерна в поликристалле — см. табл. 2.1).

Таблица 2.1. Расчетные значения размеров (в нм) частиц и зерен, не содержащих дислокационных петель, нм [6, 27, 28]

Материал	Cu	Al	Ni	α -Fe
Отдельные частицы порошка	250	60	140	23
Зерна в поликристалле	38	18	16	3

Существует мнение [12], что если при уменьшении размера какого-либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество (например, резкое изменение механических или физических свойств, проявление квантовых эффектов и др.), или это качество возникает в композиции из таких объектов, то такие образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними к нанотехнологиям.

В [13, 21] предложено использовать следующие термины:

нанотехнология — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

наноматериалы — материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

наносистемная техника — полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям.

Близкой терминологии придерживается стандарт, принятый в США — Standard Terminology Relating to Nanotechnology E 2456 — 06 // ASTM Int'l Wed Jan 24 09:15:54 EST 2007. В данном стандарте предусмотрены, в частности, следующие термины:

наночастица — частица, имеющая размеры в двух или трех измерениях большие чем 0,001 мкм и меньшие чем 0,1 мкм. При этом свойства частицы могут зависеть, а могут и не быть связаны с ее размерами. Также выделяют наночастицы нетранзитивные (non-transitive) — когда свойства материала такой частицы могут быть плавно экстраполированы из свойств материала в частицах больших размерных диапазонов, и наночастицы транзитивные (transitive) — когда имеется четкая связь свойства материала с размером частицы, т. е. материал имеет особые свойства, проявляющиеся только в нанодиапазоне размеров частиц;

ультрадисперсная частица — частица с размерами в диапазоне 1–100 нм (термин используется чаще всего применительно к описанию частиц в аэрозолях);

наноструктурный — качество материала, отражающее возможность содержать физически или химически различимые компоненты, по крайней мере один из которых имеет размеры в нанодиапазоне в одном или более измерениях;

нанотехнология — технология, которая расположена в наноразмерном диапазоне, а также управляет или включает в себя материалы и/или компоненты, имеющие размеры в диапазоне $\approx 1\text{--}100$ нм, и, при этом, использующая свойства материала или компоненты нанодиапазона, отличные от свойств в макро- и микродиапазонах.

В соответствии с Концепцией национальной системы мониторинга исследований и разработок в сфере нанотехнологий, утвержденной

приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 31 января 2008 г. № 34, введена следующая терминология:

наноиндустрия — интегрированный комплекс производственных, научных, образовательных и финансовых организаций различных форм собственности, осуществляющих целенаправленную деятельность по созданию интеллектуальной и промышленной конкурентоспособной продукции, относящейся к сфере нанотехнологий. Продукция наноиндустрии — интеллектуальная и промышленная конкурентоспособная продукция с ранее недостижимыми технико-экономическими показателями, создаваемая с широким применением наноматериалов, процессов нанотехнологий и методов нанодиагностики, ориентированная на решение задач обеспечения обороноспособности, безопасности и технологической независимости государства, реализацию социально и экономически значимых национальных проектов, повышение качества и разнообразия современных товаров и услуг;

национальная нанотехнологическая сеть — совокупность организаций различных организационно-правовых форм, выполняющих фундаментальные и прикладные исследования, обеспечивающих развитие инфраструктуры наноиндустрии, осуществляющих процесс коммерциализации технологий, а также организаций, ведущих подготовку кадров в области нанотехнологий. Деятельность ННС координируется федеральными органами исполнительной власти Российской Федерации на межотраслевом уровне;

нанотехнологии — совокупность методов и приемов (технологий), позволяющих создавать и модифицировать объекты, размер которых не превышает 100 нм.

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также близкие по смыслу или равноправные термины «*ультрадисперсные материалы*», «*ультрадисперсные системы*» (в отечественной литературе) и «*наноструктурные материалы*» (в западных источниках).

2.2. Подходы к классификации наноматериалов

В соответствии с приведенной на предыдущей странице терминологией наноматериалы можно разделить на четыре основные категории (рис. 2.2).

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т. п. Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких (например, для пленки). В связи

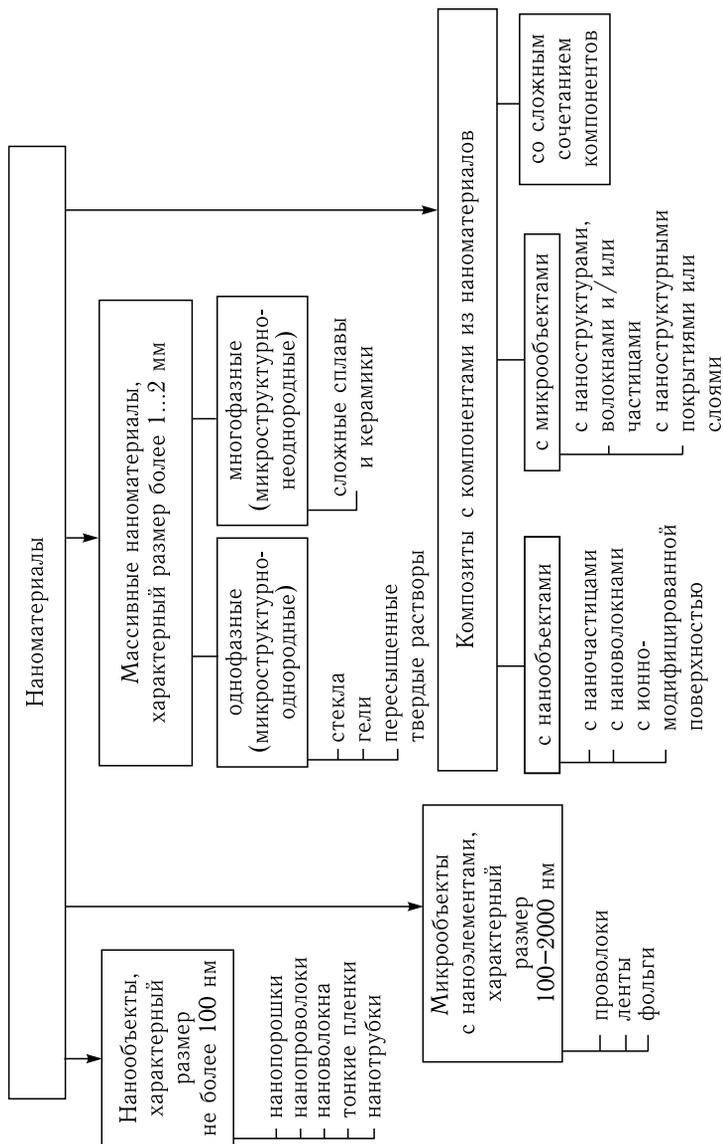


Рис. 2.2. Классификация наноматериалов

с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий.

Вторая категория включает в себя материалы с характерным размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы уже содержат значительное число структурных элементов.

Третья категория представляет собой массивные (или, иначе, объемные) наноматериалы с размерами в макродиапазоне (более нескольких мм). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.

В первый класс входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией [6, 27] микроструктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии, далеком от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например на основе сложных металлических сплавов.

Вторая и третья категории наноматериалов подпадают под более узкие определения *нанокристаллических* или *нанофазных матери*алов [5–7, 26–28].

К *четвертой категории* относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты, упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

2.3. Основные типы структур наноматериалов

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис. 2.3). По форме кристаллитов наноматериалы

Характер распределения	Кристаллитное			Матричное
	Состав кристаллитов и границ одинаковый	Состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	Состав и кристаллитов и границ различный	
Химический состав				Кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рис. 2.3. Основные типы структуры наноматериалов [4–6]

можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные [4–6]. Разумеется, толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом имеют значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ, обычно выделяют четыре группы наноматериалов [5–6, 27, 28]. К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные частицы, волокна или слои распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся, в частности, дисперсно-упрочненные материалы. Классифицировать структуры в наноматериалах можно также и по характеру геометрической размерности основных структурных элементов. Так, было предложено [25, 58] выделять следующие четыре группы структур нанокристаллических материалов: нульмерные кластерные и атомные материалы, одномерные модулированные мультислои, двухмерные поверхностные слои с тонкой структурой, трехмерные нанокристаллические структуры (рис. 2.4).

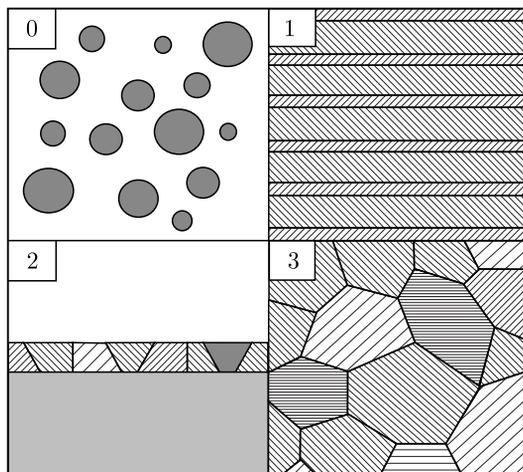


Рис. 2.4. Группы структур нанокристаллических материалов в зависимости от их размерности: 0 — нульмерные кластерные и атомные материалы, 1 — одномерные модулированные мультислой, 2 — двумерные поверхностные слои с тонкой структурой, 3 — трехмерные нанокристаллические структуры [25, 58]

2.4. Основные методы получения наноматериалов

Основные методы получения наноматериалов можно подразделить на ряд технологических групп (рис. 2.5): методы на основе порошковой металлургии; методы, в основе которых лежит получение аморфных прекурсоров; поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой); методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации, и комплексные методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

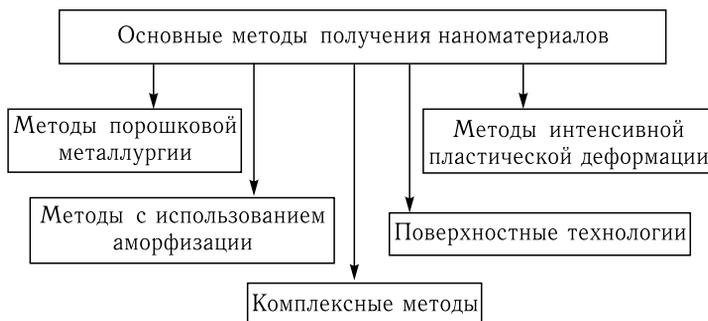


Рис. 2.5. Основные методы получения наноматериалов

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ СПЕЦИФИКИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Наиболее значительные изменения свойств наноматериалов и наночастиц могут происходить в диапазоне размеров кристаллитов порядка 10...100 нм. Основные физические причины этого можно проиллюстрировать следующим образом (рис. 3.1).

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (порядка 1 нм), по сравнению с мезо- и микрочастицами заметно возрастает [26]. Действительно, доля приповерхностных атомов будет пропорциональна отношению площади поверхности частицы S к ее объему V . Если обозначить характерный размер частицы (кристаллита) как D , то: $S/V \sim 1/D$. У поверхностных атомов, в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки.

Другим аспектом является тот факт, что свободная поверхность служит стоком для точечных и линейных дефектов (вакансий и дислокаций, табл. 2.1). При малых размерах частиц этот эффект, в частности за счет более эффективного действия сил «изображения», заметно возрастает, что может приводить к выходу большинства структурных дефектов на поверхность. Установлено, что процессы деформации и разрушения протекают в тонком приповерхностном слое толщиной порядка 0,5...2 мкм с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет возникновение ряда физических эффектов, в том числе физического предела текучести и физического предела усталости [29–32].

Для наночастиц в определенном смысле весь материал будет работать как приповерхностный слой. Можно также указать на тонкие физические эффекты, проявляющиеся в специфическом характере взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. При этом можно выделить объемную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зерен и тройных стыков [26–28]. Объемную долю границ раздела

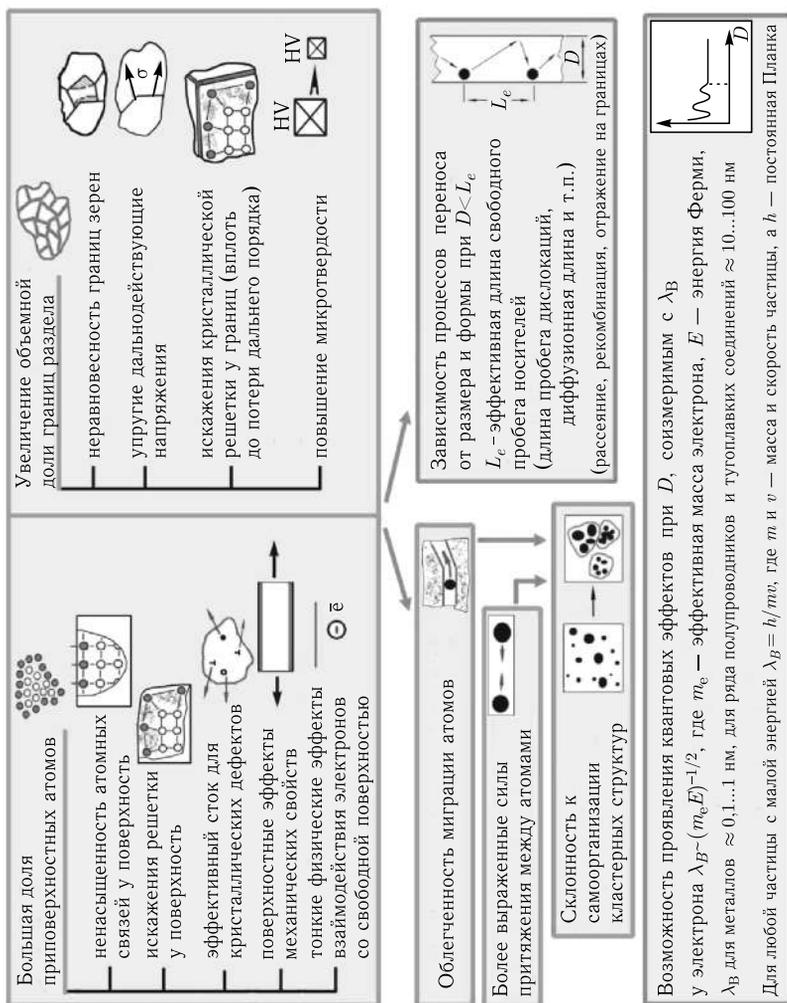


Рис. 3.1. Основные физические причины специфики наноматериалов

можно оценить по формуле

$$\Delta V_{\text{гр}} = 1 - [(D - s)/D]^3,$$

где s — толщина границ раздела (порядка 1 нм), а D — характерный размер зерна или кристаллита. Объемную долю границ зерен — по формуле: $\Delta V_{\text{гз}} = [3s(D - s)^2]/D^3$, а объемную долю тройных стыков как разность: $\Delta V_{\text{тс}} = \Delta V_{\text{гр}} - \Delta V_{\text{гз}}$. На рис. 3.2 представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объемных долей [6, 15]. Видно, что с уменьшением размера зерна до 2 нм объемная доля межзеренной компоненты (границ раздела) увеличивается до 87,5%. Объемные доли межзеренной и внутризеренной компонент достигают одинакового значения (по 50%) при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. С этим связывают аномальное падение твердости в этом интервале размеров зерна [33, 34]. Комплексные экспериментальные исследования показали, что границы зерен имеют неравновесный характер, обусловленный присутствием зернограницных дефектов с высокой плотностью (рис. 3.3) [35, 36]. Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений; границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограницные дислокации и их комплексы [35, 37]. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение высоких напряжений и искажения кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери дальнего порядка [37]. Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах, является также склонность к появлению кластеров. Облегчение миграции атомов

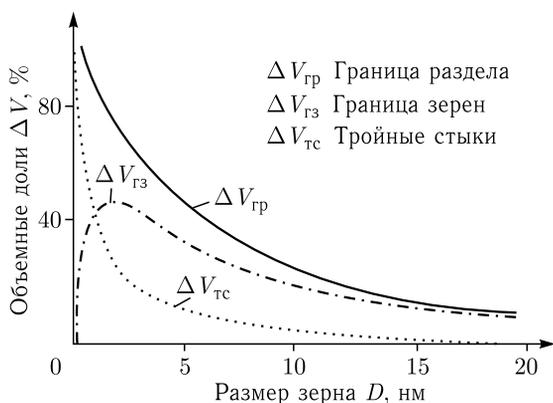


Рис. 3.2. Зависимость объемных долей границ раздела, границ зерен и тройных стыков [6, 27]

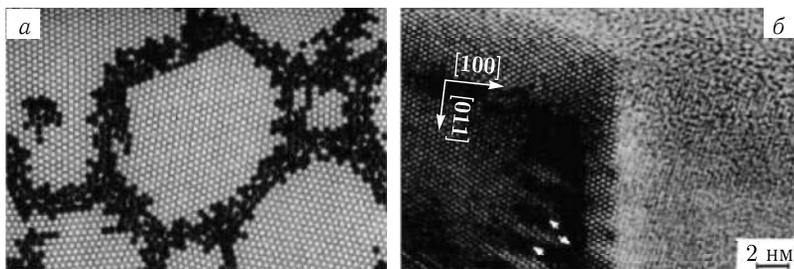


Рис. 3.3. *а*) Атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограничной области, у которых смещение превышает 10% от межатомных расстояний) [27, 33]; *б*) границы зерна в наноструктурной меди (просвечивающая электронная микроскопия, значками отмечены внесенные зернограничные дислокации) [34]

(групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела и наличие сил притяжения между ними, которые для наноматериалов больше по сравнению с традиционными материалами, часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур на подложке (см., например, рис. 4.18, 8.14, 10.2, 10.3). Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур для оптики и электроники (рис. 9.7, 9.9) [11, 38–41].

Еще одна причина специфики свойств наноматериалов связана с тем, что в процессах переноса (диффузия, пластическая деформация и т. п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e [3]. При характерных размерах области протекания процессов переноса много больших L_e , рассеяние носителей выражено незначительно, но при размерах меньших L_e перенос начинает зависеть от размеров и формы. В случае наноматериалов в качестве L_e могут выступать, например, диффузионная длина и длина свободного пробега дислокаций.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне $D < 10$ нм возможно проявление квантовых размерных эффектов [4, 11]. Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2} (m_e - \text{эффективная масса электрона, } E - \text{энергия Ферми})$. Для металлов $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 10 \dots 100$ нм [11]. Для любой частицы с малой энергией (скорость $v \ll$ скорости света c) длина волны де Бройля определяется как $\lambda_B = h/mv$, где m и v — масса и скорость частицы, а h — постоянная Планка. Квантовые эффекты будут выражаться в частности, в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например проводимости.

4. ПОРОШКОВАЯ НАНОМЕТАЛЛУРГИЯ

Методы порошковой нанометаллургии можно условно подразделить на две группы — методы получения нанопорошков и методы компактирования из них изделий. Ряд методов в зависимости от их вариантов может использоваться и для получения нанопорошков, и для формования объемных изделий.

4.1. Получение и применение нанопорошков

Значительный вклад в теорию и практику процессов получения нанопорошков и материалов на их основе внесли коллективы ученых из ИМЕТ РАН. В трудах этих научных школ [6, 27, 28, 34–42] содержатся подробные описания перспективных методов получения порошковых наноматериалов.

Можно выделить ряд особенностей, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков [6, 27]:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,
- узкий диапазон распределения частиц по размерам,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Для наночастиц порошков, полученных любым методом, общей является их склонность к объединению в агрегаты и агломераты [8]. В результате необходимо учитывать не только размеры отдельных наночастиц, но и размеры их объединений. Четкого терминологического различия между агрегатами и агломератами провести нельзя, однако считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше [8]. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют больших температуры и/или давления по сравнению с неагрегатированными.

Все методы получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис. 4.1). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических, а ко второй — на физических процессах.



Рис. 4.1. Основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков

Технологии высокоэнергетического синтеза. Данная группа технологий основана на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков нашли применение два метода — детонационный и плазмохимический [6, 35, 39–41].

Детонационный синтез основан на воздействии ударной волны с давлением до нескольких десятков ГПа на смесь исходных реагентов. По этому методу, например, получают нанопорошки различных морфологических форм углерода и оксидов Al, Mg, Zr, Zn [6, 35]. В [43] описано получение алмазного нанопорошка со средним размером

частиц 4 нм в результате взрыва органических веществ с высоким содержанием углерода и низким содержанием кислорода.

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разряда (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разряда). В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды, оксиды или другие соединения. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10 000 К) и высоких скоростей взаимодействия обеспечивается переход исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечиваются при использовании установок с дугowymi плазмотронами, а наиболее чистые и однородные нанопорошки получают при использовании СВЧ-плазмотронов [6, 35, 41]. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород, плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения. [6, 35, 41, 44, 45]. При использовании восстановительных сред возможно получение порошков тугоплавких металлов из оксидов (рис. 4.2) [46]. В качестве источника создания и поддержания плазмы может использоваться и лазерный нагрев [47]. Таким способом получают нанопорошки фуллеренов.

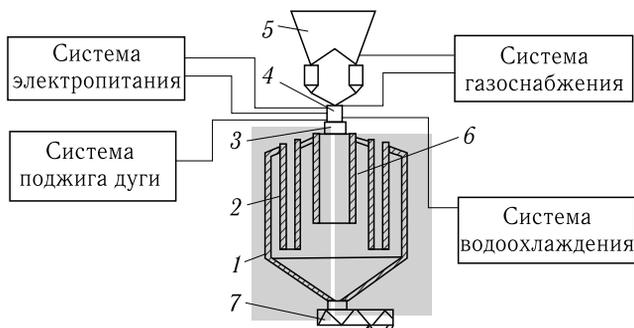


Рис. 4.2. Схема установки для получения порошков тугоплавких металлов методом плазмохимического синтеза (восстановление оксидов) [45]: 1 — корпус установки, 2 — рукавные фильтры, 3 — реакционная камера, 4 — плазмотрон, 5 — устройство ввода восстанавливаемого продукта в плазменную струю, 6 — труба отжига порошка, 7 — разгрузочное устройство

Плазменный синтез и переконденсация. Эту группу методов получения нанопорошков также можно отнести к технологиям высокоэнергетического синтеза. Она основана на использовании плазмотронов, которые представляют собой устройства для получения струи плазмы с температурой обычно порядка 6000–16000 °С за счет пропус-

кания плазмообразующего газа через зону электрического разряда. По типу электрического разряда плазмотроны подразделяются на электродуговые (ЭД), высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ). В плазменную струю может подаваться сырье в разном агрегатном состоянии — в виде порошка, жидкости или пара. При попадании в плазму сырье испаряется. В газовой фазе происходит комплекс целевых химических превращений. При охлаждении продуктов плазмохимического синтеза происходит образование зародышей частиц и их рост за счет процессов конденсации и коагуляции. Варьирование технологическими режимами процесса позволяет получать порошки с различным размером частиц в наноразмерном диапазоне. Использование в качестве плазмообразующего газа нейтральных газов, например инертных газов типа Ar или He, позволяет получать нанопорошки металлов или сплавов при перекомденсации исходных порошков микронного диапазона. Использование в качестве плазмообразующего газа водорода позволяет проводить восстановительные химические реакции в струе плазмы и получать металлические нанопорошки с использованием в качестве исходного материала оксидов, хлоридов и других соединений металлов. Эта технология, разработанная школой академика Ю. В. Цветкова [39–42], получила название «плазменная нанопорошковая металлургия» и является одной из самых перспективных технологий получения нанопорошков. Использование активных газовых сред, содержащих кислород, углерод или азот, позволяет получать нанопорошки соответственно оксидов, карбидов, нитридов. Такой вариант технологии основан на плазмохимических процессах и является одним из вариантов плазмохимического синтеза [41]. В настоящее время эта высокопроизводительная технология используется, например, в ИМЕТ РАН для получения, в частности, нанопорошков тугоплавких металлов, а также нанопорошков карбидов и нитридов для изготовления наноструктурного режущего инструмента [39–41].

Растворные технологии. Данная группа технологий является одной из наиболее изученных для получения нанопорошков [6, 27]. Общей чертой этой группы является проведение химических реакций в водных растворах солей. Используются несколько различных методов.

Метод *химического осаждения* основан на создании подходящих условий для осаждения нанопорошков оксидов металлов из растворов солей металлов (чаще всего азотнокислых). В качестве веществ, способствующих осаждению, в технологический раствор добавляют аммиак, углекислый аммоний, щавелевую кислоту и т.п. Использование термообработки в восстановительной среде позволяет получать из нанопорошков оксидов металлов нанопорошки металлов [27, 35, 46, 47].

Золь-гель процесс используется для получения оксидной керамики и основан на каталитическом взаимодействии растворов алкоксидов

с последующим гидролизом, конденсационной полимеризацией и дальнейшим гидролизом [48]. Полученный гель подвергают старению, промывке, сушке и термообработке.

Метод жидкофазного восстановления заключается в приготовлении раствора органической соли металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок порошка [6, 49]. Им можно получать только нанопорошки металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель) с размером частиц 20–40 нм. Например, нанопорошок меди получают при смешивании водного раствора гидразингидрата с сульфатом лития и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле до состояния эмульсии, после расслоения которой образуется органическая фаза. Для получения собственно порошка эту фазу отделяют, фильтруют и сушат.

Метод гидротермального синтеза использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (100–370 °С) и давлениях (до 100 МПа), и позволяет получать нанопорошки оксидов с узким разбросом частиц по размерам [6, 27, 48].

Микроэмульсионный метод включает в себя приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей — водного раствора и масла, осаждение гидроксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушку продукта осаждения. Имеются данные о получении с использованием этого метода порошка Y_2O_3 с частицами сферической формы размером до 800–1000 нм и порошка серебра с размером частиц 2–2,5 нм [50].

Криохимический метод получения нанопорошков оксидов металлов заключается в растворении солей, быстром замораживании полученных растворов, сублимации растворителя и термическом разложении остатка. Данным методом были получены порошки оксидов меди, иттрия и порошки системы Al_2O_3 — 10 мас. % ZrO_2 — 2 мас. % MgO [51–53].

Технологии ультразвукового распылительного пиролиза. В последнее время заметно возрос интерес к способу получения субмикронных порошков с помощью ультразвукового распылительного пиролиза растворов минеральных солей [54], позволяющего синтезировать порошки различных соединений с уникальными физико-химическими характеристиками. Такие аэрозольные порошки имеют правильную сферическую форму, а их гранулометрия близка к монодисперсной. Метод ультразвукового распылительного пиролиза не накладывает никаких ограничений на выбор синтезируемого соединения и его состав. Поскольку синтез протекает в локальных каплях аэрозоля, увлекаемых потоком газа-реагента, то исключается межчастичное взаимодействие и, следовательно, нежелательное образование твердых многочастичных порошковых агломератов. Важно отметить то, что в зависимости от температурно-временных режимов процесса, метод позволяет

направленно менять структуру частиц от аморфного состояния до кристаллического, а при определенных режимах получать наноструктурированные субмикронные порошки [55–57]. При спекании таких наноструктурированных порошков происходит чрезвычайно активный диффузионный массоперенос, способствующий эффективному уплотнению материала. В частности, таким методом получают порошки YAG ($5Al_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$) и ZrO_2 , стабилизированного оксидом церия. В первом случае использовалась установка с температурой активной зоны реактора $1000^\circ C$ и наложением ультразвука с рабочей частотой 400 МГц для формирования аэрозоля водных растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $YCl_3 \cdot 8H_2O$ (или $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Синтезированные сферические частицы диаметром $0,5$ – $1,5$ мкм (в зависимости от условий синтеза) представляли собой плотный агломерат, образованный из множества наноразмерных сферических частичек с размером 11 – 30 нм (рис. 4.3).

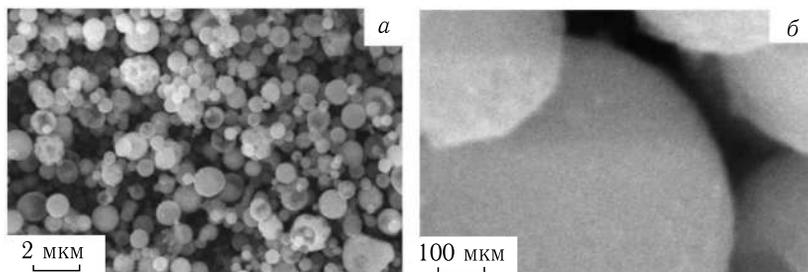


Рис. 4.3. Электронномикроскопические снимки аэрозольных порошков алюмоиттриевого граната, полученных из азотнокислого раствора солей с добавлением мочевины [56]

Разложение нестабильных соединений. Данная технология рассматривается как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20 – 300 нм [6].

Термическое разложение азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидроксидов, алкоголятов является наиболее изученным [58, 59]. Процесс включает три реакции: термолиз, окисление и гидролиз. К преимуществам этого метода относятся низкая температура процесса, малые реакционные объемы, отсутствие трудоемких операций промывки и фильтрации конечных продуктов, регулируемая дисперсность, хорошая спекаемость и высокая чистота получаемых порошков. Недостатком метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов — разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры, тем более, что получаемые этим методом порошки отличаются высокой химической активностью [27, 35]. Для получения нанопорошков оксидов металлов перспективно

использование в качестве исходных продуктов алкоголятов (спиртовых производных металлов). При этом имеется возможность глубокой очистки алкоголятов от соединений других металлов вследствие их летучести и растворимости в органических растворителях. Примерами использования метода могут служить получение нанопорошка оксида магния термическим разложением тригидрата углекислого магния и получение нанопорошков железа, кобальта, никеля и меди с размерами частиц 100–300 нм пиролизом их формиатов (соли и эфиры муравьиной кислоты) при температуре 470–530 К [6, 27].

Другим методом, относящимся к этой группе, является *радиационное разложение соединений*. Разложением азида серебра получали нанопорошок серебра, в котором присутствовали в основном две группы частиц — с размером 5–30 нм и 170–220 нм [60]. При этом частицы размером до 100 нм имели сферическую форму, а большие частицы — ограниченную. Этим же методом можно получать также нанопорошки Pd и Cd, обладающие очень высокой химической стойкостью.

Использование восстановительных процессов. *Метод водородного восстановления соединений металлов* основан на реакции восстановления соединений металлов (гидрооксиды, хлориды, нитраты, карбонаты) в токе водородом при температуре порядка 500 К. Им обычно получают порошки металлов (Fe, W, Ni, Re, Mo, Cu, Ca), а при определенных условиях — сплавов и сталей [27, 36, 61].

Химико-металлургический метод заключается в проведении реакции синтеза маловодных гидрооксидов путем газофазного взаимодействия, а затем термообработки полученных гидрооксидов в восстановительной среде, например в водороде [61, 62]. В результате получают нанопорошки железа, никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, меди. Если термообработку проводят на воздухе, то получают нанопорошки оксидов, например Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 или их композиции.

Методы физического осаждения из паровой фазы. Технологии испарения вещества с помощью различных высокоинтенсивных источников энергии и последующего осаждения его из паровой фазы являются достаточно отработанными, легко контролируются и обеспечивают высокие требования по чистоте получаемого нанопорошка, особенно при использовании камер с контролируемой атмосферой. В последнем случае чаще всего используются вакуумные камеры или камеры, заполненные инертными газами — гелием, аргоном или ксеноном. При испарении металлов в вакууме или инертном газе атомы металла, перешедшего в газовую фазу (пар), стремятся к объединению в частицы размером порядка нескольких нанометров, которые затем осаждаются на охлаждаемую подложку [63]. Данная группа методов позволяет получать сложно легированные порошки, причем сплавы заданного состава можно получать как испарением предварительно легированного материала, так и одновременным испарением отдельных компонентов. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от

разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм [6, 35].

Термическое испарение. При данном методе проводят нагрев испаряемого вещества в тигле. Используются разные способы нагрева, как правило, с применением высокоинтенсивных источников энергии: высокочастотный индукционный, электронно-лучевой, электродуговой, плазменный, лазерный. Типичная принципиальная схема получения нанопорошка этим методом показана на рис. 4.4.

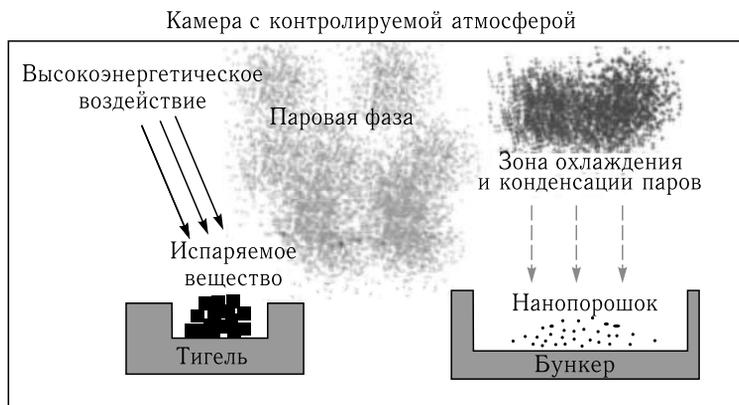
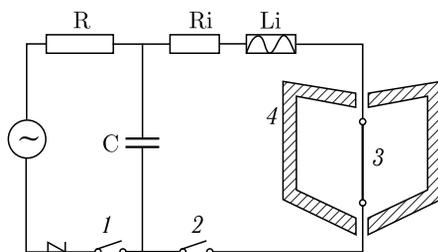


Рис. 4.4. Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

Получаемые этим методом порошки имеют сферическую или ограниченную форму и могут быть как металлическими, так и представлять собой интерметаллиды или другие соединения. По данным [64] термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере получали порошки аморфных Al_2O_3 и SiO_2 и кристаллического Y_2O_3 . Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам [6, 35], а недостатком — низкая производительность процесса [27, 66]. Данный недостаток является временным и обусловлен не самой технологией процесса, а отсутствием крупных установок для производства нанопорошков в промышленных масштабах [64].

Взрывное испарение основано на выделении очень большого количества тепловой энергии за малый промежуток времени. При этом материал испаряется и затем за счет быстрого увеличения объема охлаждается с конденсацией паров в частицы малого размера [6, 63]. Для подвода необходимого количества энергии используются мощный импульс электрического тока, дуговой разряд или импульс лазерного излучения [65]. Наибольшее распространение получил вариант подобной технологии, при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1–1 мм под действием импульса тока длительностью 10^{-5} – 10^{-6} с,

Рис. 4.5. Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением: 1 — зарядный контур, 2 — разрядный контур, 3 — взрывающаяся проволока, 4 — камера с инертным газом [63]



напряжением 10–15 кВ и плотностью тока 10^4 – 10^6 А/мм² [6, 67]. Схема получения порошка из проволоки взрывным испарением приведена на рис. 4.5. Метод позволяет изготавливать металлические порошки высокой чистоты, сферической формы, с размерами частиц до 5–10 нм. Недостатками метода являются значительный расход энергии и присутствие частиц микронного диапазона размеров, которые возникают из капель расплава (проволока не всегда успевает испариться полностью) [7, 35].

Испарение металла в потоке инертного газа (левитационно-струйный метод) проводится из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем (рис. 4.6) [68, 69]. Размер получающихся частиц зависит от скорости потока газа — с увеличением скорости он может уменьшаться с 500 до 10 нм с одновременным уменьшением разброса частиц по размерам [68, 69]. Рассматриваемым методом получают, в частности, нанопорошки Mn и Sb [68–70]. Последний порошок вследствие большой скорости закалки в струе газа был аморфным. Вариант рассматриваемого метода, называемый методом *криогенного плавления* [71], отличается тем, что плавление проволоки проводят в жидкости с очень низкой температурой, например в жидком азоте.

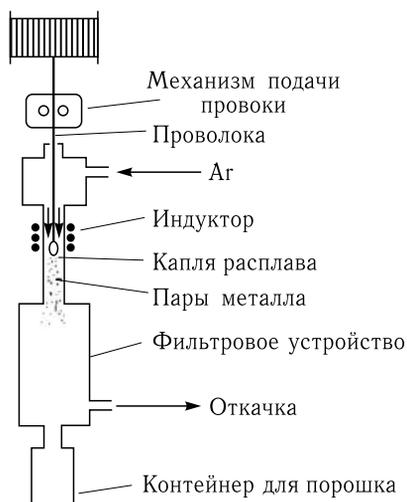


Рис. 4.6. Схема установки для получения нанопорошков испарением в потоке инертного газа [63]

Распыление расплава. Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала. Эта технология позволяет получить порошки с размером не меньше 100 нм. Вместе с тем, получаемые порошки с размером частиц 0,5–10 мкм имеют нанокристаллическую или аморфную структуру [66] и, следова-

тельно, могут также быть отнесены к наноматериалам, а технология их получения — к нанотехнологиям. Процессы получения порошка можно вести в защитной атмосфере. В настоящее время для получения нано-и/или нанокристаллических порошков используются в основном три следующих варианта этой технологии.

Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана (рис. 4.7). Этот метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, которые изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью [66]. Как правило, в качестве такого материала используют медь. При этом обеспечивается скорость охлаждения до 10^8 К/с. Поверхность барабана или диска выполняется шероховатой (зубчатой), так как в случае гладкой поверхности будет обеспечиваться получение фольги, полосы или проволоки толщиной порядка 10–50 мкм с аморфной или нанокристаллической структурой. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц. Такая форма частиц может приводить к неоднородной структуре и анизотропии свойств у изделий, сформированных из подобных порошков. В связи с этим получаемые рассматриваемым методом порошки обычно дополнительно подвергают механическому измельчению. Это и является главным недостатком метода.

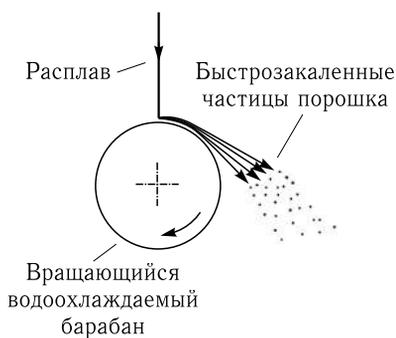


Рис. 4.7. Принципиальная схема распыления порошка из расплава при помощи водоохлаждаемого барабана

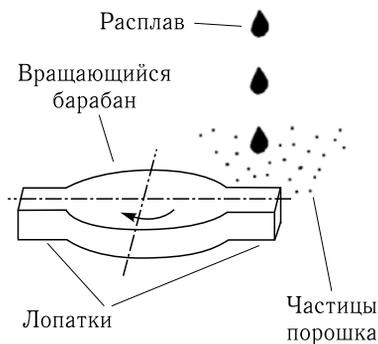


Рис. 4.8. Принципиальная схема процесса ударного распыления расплава [72]

Ударное распыление расплава (рис. 4.8). При этом методе струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками [72]. Обеспечивается скорость охлаждения до 10^7 К/с. Как и в предыдущем методе, частички порошка имеют неправильную форму, и для получения при последующем формировании качественных изделий с однородной структурой необходимо дополнительно подвергать порошок механическому измельчению.

Электрогидродинамическое распыление расплава (рис. 4.9). В этом методе для распыления расплава используются электростатические силы. Струя расплава подается в сопло с диаметром отверстия порядка 80 мкм, перед которым расположен кольцевой электрод. К нему прикладывается постоянное напряжение 3–20 кВ. В результате из сопла вылетают положительно заряженные мелкие капли расплава, образующие после охлаждения частицы порошка. Размер частиц в зависимости от материала и технологических параметров может составлять 100 нм – 10 мкм [66]. Недостатком этого метода является очень низкая производительность (2 г/ч с одного сопла).

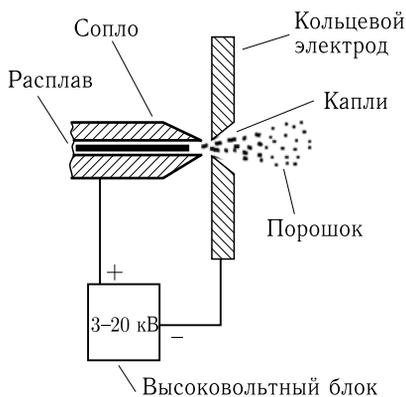


Рис. 4.9. Принципиальная схема процесса электрогидродинамического распыления расплава [66]

Механическое измельчение.

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов измельчить труднее. В этом случае возрастает опасность чрезмерного нагрева материала и загрязнения его продуктами износа рабочих частей технологического оборудования.

При *механическом измельчении с использованием мельниц* уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими деталями мельницы. В зависимости от вида материала и требуемых свойств нанопорошка используются в основном планетарные, шаровые и вибрационные мельницы [6, 7]. Средний размер частиц получаемых порошков может составлять от 5 до 200 нм. Другим вариантом метода может быть использование атриторов и симолойеров — высокоэнергетических измельчительных аппаратов с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане [8]. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, а симолойеры — горизонтальное. В этом случае измельчение материала идет главным образом за счет истирания, а не удара. Главный недостаток метода — загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

При *методе противоточного размола в псевдооживленном слое* измельчение частиц порошка происходит за счет их столкновения друг с другом [63]. При этом процессы взаимного столкновения частиц,

разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдооживленного слоя, образованного этими частицами. Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола [73–74]. Принципиальная схема процесса показана на рис. 4.10. В нижней части рабочей камеры имеется система сопел, из которых под высоким давлением выходит газ. Образующиеся газовые струи встречаются друг с другом в центре нижней части камеры, разрыхляют размалываемое вещество и образуют псевдооживленный слой. В этом слое размалываемые частицы с большими скоростями перемещаются от краев к центру камеры. Из зоны размола поток частиц уносится струями газа в верхнюю часть установки, в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы, меньшие определенного размера, уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и попадают в накопительный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола.

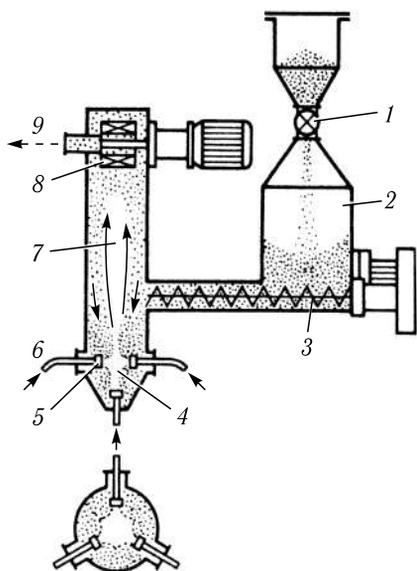


Рис. 4.10. Схема установки для противоточного размола в псевдооживленном слое: 1 — питающее устройство, 2 — бункер с исходными частицами вещества, 3 — система подачи частиц в камеру размола, 4 — псевдооживленный слой, 5 — сопла подачи газа, 6 — трубопровод подачи газа высокого давления, 7 — камера для размола, 8 — сепаратор, 9 — выходной коллектор с мелкими частицами [74]

Порошки, получаемые этим методом, отвечают высоким требованиям по чистоте, обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одинакового размера. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле. Это позволяет обрабатывать аморфные и нанокристаллические порошки. Основной недостаток — сложность и высокая стоимость технологического оборудования в случае получения порошков с наноразмерными частицами.

4.2. Методы формования изделий из нанопорошков

Технология порошковой металлургии включает операции формования заготовки из порошка и спекания изделия. В ряде методов обеспечивается совмещение этих стадий в одну. Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используется формование при комнатной температуре с последующим спеканием [6, 35].

Методы формования. В порошковой металлургии в настоящее время применяются множество технологий формования. Для прессования нанопорошков наиболее широкое распространение получила *технология одноосного прессования*. Используются такие его методы, как: статическое (прессование в пресс-формах или штамповка), динамическое (магнитно-импульсное и взрывное) и вибрационное (ультразвуковое) прессование [6]. Указанные виды прессования повсеместно используются при формовании обычных порошков и достаточно широко освещены в литературе, например в [41, 45]. Поскольку для нанопорошков межчастичные адгезионные силы существенно выше, чем для микропорошков, то они обладают плохой прессуемостью и традиционные методы статического прессования не приводят к получению формовок или изделий достаточной плотности [35]. Поэтому и прибегают к динамическому и вибрационному прессованию.

Магнитно-импульсное прессование основано на силовом воздействии на прессуемый порошок, создаваемым мощными магнитными импульсами. В результате в порошке возникают волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью несколько микросекунд [35]. Волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом частиц порошка за счет межчастичного трения. Метод позволяет получить более компактные образцы по сравнению с простым статическим прессованием и подходит для формовки керамических нанопорошков, например Al_2O_3 , TiN , AlN с достижением плотности до 86–95% [35, 80, 81]. В керамический нанопорошок при формовке магнитно-импульсным способом в ряде случаев добавляют до 15% металлического нанопорошка, что приводит

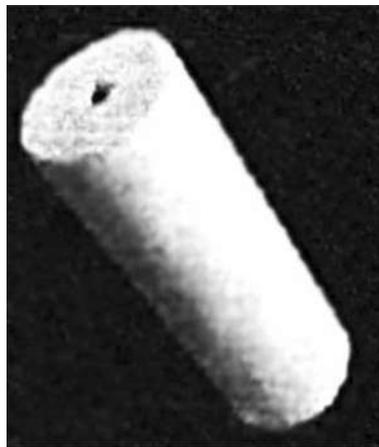


Рис. 4.11. Труба, полученная магнитно-импульсным прессованием смеси нанопорошков $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ [82]

к росту микротвердости и трещиностойкости формовок. Например, получали трубы длиной до 100 мм с внешним диаметром 11–12 мм

и внутренним 1–2 мм (рис. 4.11) из смеси порошков $Al_2O_3 + Al$, что позволило снизить давление прессования до 5 раз без потери в плотности и цельности керамического изделия [82].

Ультразвуковое компактирование позволяет повысить равномерность плотности прессовки за счет наложения на прессуемый нанопорошок ультразвуковых колебаний. При этом на начальных стадиях прессования порошок ведет себя по отношению к ультразвуку как газ с диспергированными в нем частицами, а после установления более прочных связей между частицами на более поздних стадиях прессования ультразвук начинает проходить через прессовку как через твердое пористое тело [35]. Максимально плотные прессовки получаются при условии, что колебательное смещение частиц нанопорошка не превышает их размеров [83].

Для получения высокоплотных формовок используется прессование, при котором условия сжатия материала близки к всестороннему. Эта технология получила название *изостатического прессования*. Существует несколько его вариантов: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое. При изостатическом прессовании порошка его помещают в эластичную или деформируемую оболочку. Получаемые формовки отличаются практически однородной плотностью (правда, иногда во внутренних объемах формовки она несколько меньше) и не имеют выраженной анизотропии свойств. Недостатком является сложность и дороговизна оборудования и сложность выдерживания точности размеров формовки [45].

Гидростатическое прессование проводят при использовании резиновых или других эластичных оболочек толщиной 0,1–2 мм. Оболочку с порошком помещают в рабочую камеру гидростата и нагнетают туда жидкость (масло, вода, глицерин и др.) под высоким давлением (от 100 до 1200 МПа). Получаемые формовки могут иметь сложную форму

Газостатическое прессование проводят при использовании металлических оболочек (капсул) из алюминия или пластичных сталей. Форма оболочек — протастая, максимально приближенная к готовым изделиям. Часто газостатическому прессованию подвергают уже полученную ранее другими методами заготовку. Металлическую капсулу помещают в газостат, в рабочей камере которого создают давление до 200...300 МПа [35, 63].

Квазигидростатическое прессование является упрощенным вариантом гидростатического прессования. Порошок помещают в эластичные оболочки, прессование которых проводят при одностороннем или двустороннем приложении давления в обычном прессовом оборудовании. Материал оболочки (резиновая масса, эпоксидные смолы и т. д.) должен под давлением вести себя подобно жидкости, иметь определенную упругость и не склеиваться с порошком.

Интенсивная пластическая деформация порошков стала успешно использоваться для формования нанопорошков относительно недавно. Этот метод имеет две разновидности — кручение под давлением

и равноканальное угловое прессование. Для порошков использовали пока первую разновидность. Например, из нанопорошка меди были получены диски диаметром 20 мм и толщиной 0,5 мм с размером зерна 75 нм и пористостью 2% [37].

В отдельных случаях для получения относительно пористых наноматериалов в виде лент применяют *прокатку*. Например, пористые ленты из нанопорошков никеля для последующего использования в качестве промежуточных прокладок при диффузионной сварке разнородных материалов получали прокаткой порошка никеля с размерами частиц 100–500 нм между горизонтальными валками с зазором 40 мкм [84].

Методы спекания. *Спекание* формовок из нанопорошка ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Эту проблему решают рядом методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания [6, 75–77]:

- применение высокоскоростного микроволнового нагрева (при увеличении скорости нагрева с 10 до 300 град/мин необходимая температура спекания нанопорошка TiO_2 снижается с 1050 до 975 °С [6]);
- ступенчатое контролируемое спекание;
- плазмоактивированное спекание;
- проведение спекания в вакууме или восстановительных средах.

Методы спекания под давлением. Совмещение процессов формования и спекания или проведение спекания под давлением позволяет достигать больших значений плотности, в том числе и близких к теоретическому значению, при использовании меньших температур нагрева. Наиболее простой способ — *спекание при одноосном приложении давления*. Так, по данным [6, 35] при проведении спекания нанопорошка железа под давлением прессования до 400 МПа температура спекания, при которой отсутствует пористость, снижается с 700 до 350 °С, а размер зерна изделий уменьшается с 1,2 мкм до 80 нм. Схема установки, разработанной в ИМЕТ РАН для спекания нанопорошков под давлением, приведена на рис. 4.12. В случае металлических нанопорошков для активации процесса используют вакуум или восстановительную атмосферу. Примерный вид образцов, полученных спеканием под давлением, приведен на рис. 4.13.

Более прогрессивным методом совмещения процессов формовки и спекания является *горячее изостатическое прессование*. Метод горячего изостатического прессования (ГИП) с использованием газостатов является универсальным и широко известен в практике порошковой металлургии [41, 42]. В современных установках могут быть достигнуты давления до 300 МПа и температуры до 2000 °С. Металлические сварные капсулы для порошков изготавливают в этом случае

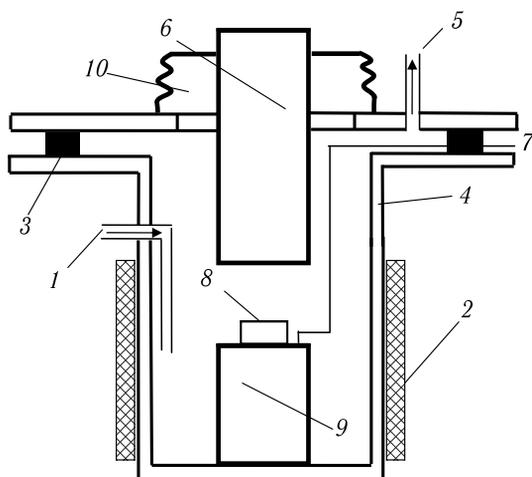


Рис. 4.12. Схема установки для спекания под давлением: 1 и 5 — вход и выход газа, 2 — нагревательный элемент, 3 — прокладка, 4 — сосуд, 6 — пуансон, 7 — термопара, 8 — образец, 9 — наковальня, 10 — сильфон [6, 27]



Рис. 4.13. Пример образцов, полученных спеканием под давлением нанопорошков из никеля (а) и железа (б) [35]

из углеродистой или коррозионно-стойкой стали. Для простых изделий используются только стальные капсулы, а для изделий достаточно сложной формы — изготавливаемые по отдельной технологии специальные металлокерамические формы. На качество изделий влияют не только технологические параметры ГИП, но и качество изготовления капсул и процесс их заполнения порошком. Часто при заполнении порошком применяют виброуплотнение порошка, проводят дегазацию и тщательную герметизацию капсул [41]. В случае нанопорошков из-за их большой удельной поверхности и склонности к газонасыщению проведение дегазации особенно важно [6]. Пример заготовки, полученной ГИП, приведен на рис. 4.14.

Более дешевым вариантом, заменяющим ГИП, является так называемый *метод быстрого ненаправленного компактирования* (Rapid Omnidirectional Compaction) [63]. В этом процессе используется нагреваемая толстостенная цилиндрическая пресс-форма, которая после

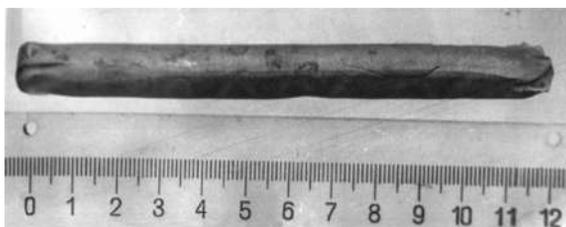


Рис. 4.14. Заготовка из нанопорошка никеля, полученная методом ГИП [35]

заполнения порошком подвергается одноосному сжатию под высоким давлением (до 900 МПа). При этом внешние стенки пресс-формы плотно прилегают к металлическому цилиндру соответствующих размеров, который препятствует деформации пресс-формы. В результате заполненный порошок занимает внутренний объем, который имеет форму будущей детали, находится под квазиизостатическим давлением. Метод позволяет спрессовать металлический порошок почти до 100% плотности всего за несколько минут.

Метод высокотемпературной газовой экструзии заключается в получении формовки гидростатическим методом при комнатной температуре, ее термической обработке в среде водорода при относительно низкой температуре и последующем экструдировании при повышенной температуре [6, 78]. Этот метод позволяет проводить компактирование порошков при кратковременном температурном воздействии и достаточно больших температурах. Например, компакты, полученные этим методом из никелевого нанопорошка, отличались высокими прочностными показателями при одновременно очень хороших показателях пластичности [78]. Из нанопорошков железа и никеля методом горячей газовой экструзии при 850 °С и 0,5 ГПа были получены прутки диаметром 4 мм и длиной 1 м с размером зерен соответственно 60 и 10 нм (рис.4.15). Материал прутка обладал плотностью близкой к теоретической, имел высокую прочность и пластичность (для Ni предел прочности 700 МПа, относительное удлинение 15%, твердость HV 3,0 ГПа) [35].

Метод эжекционного литья основан на добавлении в порошок специальной связки (например, термопластичные полимеры типа полипропилена, полиэтилена или полистерола), которая обеспечивает малую вязкость порошковой смеси [63]. Порошковую смесь подвергают затем литью под давлением (аналогично литью под давлением



Рис. 4.15. Внешний вид образца, полученного горячей газовой экструзией из нанопорошка никеля [35]

металлов и пластмасс). После получения отливки проводят выжигание термопластических веществ, а затем уже спекание. Недостатки метода связаны со сложностью процесса удаления связующих при выгорании (изменение формы детали, процессы взаимодействия продуктов разложения термопластических веществ с материалом порошка, обеспечение свободного удаления смеси при выжигании). Поэтому этот метод ограниченно используется для получения небольших специальных деталей сложной формы с толщиной стенок менее 10 мм [74]. Вариантом метода является использование водной суспензии порошка [79]. Суспензию отливают в форму, а затем замораживают. Просушка заготовки осуществляется в замороженном виде, а затем проводят процесс спекания.

4.3. Применение порошковых наноматериалов

Наноструктурные объемные материалы в настоящее время в основном получают методами порошковой металлургии. Такие материалы в ряде случаев отличаются большими прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна [8, 32–37, 85–87], поэтому основное направление их использования в настоящее время — это применение в качестве высокопрочных и износостойких конструктивных материалов. Так, предел текучести увеличивается по сравнению с обычным состоянием в 2,5–3 раза, а пластичность — либо уменьшается очень незначительно, либо, для Ni_3Al , возрастает в 4 раза [35, 88]. Наноматериалы, полученные при консолидировании нанопорошков Ni, Co, Fe, Cu, W, W-(NiFe-Co), отличались от их крупнозернистых аналогов повышенными в 1,5–2 раза значениями прочностных показателей при сохранении характеристик пластичности на приемлемом уровне (например, в случае Ni относительное удлинение составляло 15–20%) [37, 89]. Усталостные характеристики также имели повышенные значения [90]. Для авиастроения большой интерес представляет новое поколение высокотемпературных наноструктурированных композитов на основе стеклокристаллической матрицы, в частности $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, армированной волокнами [91]. Такие композиты отличаются высокой плотностью, повышенными показателями прочностных свойств при высоких температурах (до 1400 °C), стойкостью к термоциклированию и высокотемпературной стабильностью.

Инструментальные сплавы с нанозерном являются, как правило, более стойкими по сравнению с обычным структурным состоянием [8]. Нанопорошки металлов с включениями карбидов используют в качестве шлифующего и полирующего материала на конечных стадиях обработке полупроводников и диэлектриков [8]. Твердые сплавы на основе карбида вольфрама, полученные консолидацией нанопорошков, показали повышение твердости в 5–7 раз [37, 92]. Для изготовления корундового абразивного инструмента был использован порошок из частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со стекловидным поверхностным нанослоем системы



Рис. 4.16. Абразивные круги из нанокорунда [93]

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ [93]. Слой получали золь-гель синтезом с использованием пленкообразующего золя на основе $\text{Si}(\text{OEt})_4$, H_2O , EtOH , H_3BO_3 , нитратов Al, Ca, K и Na, а также кислого катализатора HNO_3 , который был смешан с порошком корунда. Полученный инструмент по сравнению с инструментом из немодифицированного порошка отличался лучшей механической прочностью и износостойкостью за счет образования более однородной структуры. Этого удалось достигнуть вследствие протекания активного взаимодействия агрегированных частиц с поверхностным нанослоем и формирования практически однородных агломератов.

Перспективы применения порошковых материалов в триботехнике связаны с тем, что материалы с наноструктурой обладают повышенными по сравнению с обычным структурным состоянием твердостью и износостойкостью [8]. Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей [8]. Для автомобильной, дорожной и горнодобывающей техники для получения высокоэффективных модификаторов смазочных материалов, значительно повышающих задиристость, стойкость к схватыванию и несущую способность, в качестве добавок к маслам весьма перспективно использование сферических порошков из оксидов алюминия и циркония с частицами диаметром 0,5–1 мкм, которые представляют собой конгломерат сферических наночастиц диаметром 10–20 нм [57]. Такие уникальные монодисперсные порошки (рис. 4.17), полученные по новой технологии на основе ультразвукового распылительного пиролиза, с успехом можно использовать для изготовления износостой-

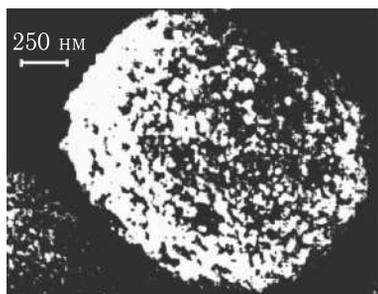


Рис. 4.17. Изображение частицы порошка тетрагонального диоксида циркония [57]

ких и коррозионностойких деталей насосов, наполнителей для износостойких полимерных изделий, в том числе манжет и уплотнений.

Для автомобильной и авиационной техники предназначены триботехнические композиционные материалы с матрицей из алюминиевых сплавов. Комплексное армирование таких антифрикционных композитов нанокomпонентами в виде наноалмазов, наночастиц Al_2O_3 и SiC, а также природными наноструктурными компонентами типа шунгитов и базальта способствует заметному повышению износостойкости, задиристости и снижению коэффициента трения, как в условиях сухого трения, так и при смазке [94, 95]. Такие композиты, полученные механическим замешиванием реакционно активных металлических порошков и наноразмерных тугоплавких наполнителей в матричный расплав, выдерживают в 3,2 раза большие осевые нагрузки без признаков задира по сравнению с неармированной алюминиевой матрицей и отличаются прочной связью между включениями интерметаллидов и матрицей, высоким уровнем прочности, жесткости, высокотемпературной прочности, нагрузочной способности и сопротивления схватыванию. Композиты с полимерной матрицей на основе аморфного термостойкого полисульфона с наполнителем в виде порошка наноалмаза (0,5–10 мас. %), предназначенные для производства уплотнений, узлов трения и запорной арматуры в самых различных областях промышленности, показали улучшенные триботехнические характеристики и значения ударной вязкости при сохранении уровня остальных механических характеристик [96]. Армирование порошками наноалмазов изделий триботехнического назначения на основе матриц из полиизоксанов, фторкаучуков, фторэластомеров улучшало сопротивление абразивному износу в 1,5–2 раза [97, 98].

Важным и перспективным в настоящее время является использование наноматериалов в качестве компонентов композитов самого разного назначения. Добавление нанопорошков (подшихтовка) к обычным порошкам при производстве сталей и сплавов методами порошковой металлургии позволяет снижать пористость изделий, улучшать комплекс механических свойств [8].

Для получения анизотропных нанокomпозитов с уникальным комплексом свойств на основе полимерной матрицы и магнитных наночастиц были разработаны технологии получения нанопорошков Ni и сплава Ni–12 ат. % Cu со средними размерами частиц от 7 до 57 нм [99]. Синтезирован магнитный наноматериал на основе нанокластеров оксидов железа и нанокластерных агрегатов с размерами до 70–80 нм [100]. За счет регулирования размеров нанокластеров и межкластерного взаимодействия можно получать материалы с магнитными свойствами в очень широком диапазоне: от парамагнетика до магнитоупорядоченного материала.

Добавление нанопорошков в состав некоторых сверхпроводников может улучшать такие показатели, как температура перехода в сверх-

проводящее состояние и критическая плотность тока, за счет образования дополнительных центров пиннинга [101, 102].

Для генераторов и усилителей электромагнитных волн гигагерцевого диапазона созданы наноконпозиты на основе благородного опала с добавками Bi , In , Pb , Te и Ga с трехмерной структурой, обладающие сверхпроводимостью [103, 104].

Очень большая удельная поверхность нанопорошков (порядка $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$) способствует их применению в ряде химических производств в качестве катализаторов или добавок к катализаторам [6, 8, 41]. В электролитических конденсаторах нашли эффективное применение изделия плотностью порядка 30%, сформованные из нанопорошков тантала и ниобия с размером сфероидальных частиц 5–50 нм, полученных плазмохимическим методом [6, 107, 39, 40]. Основными преимуществами такой технологии являются высокие химическая активность и удельная поверхность, отсутствие пирофорности получаемых порошков и близкая к микронным порошкам прессуемость. Размер частиц и пор в конечном продукте составляет 90–100 нм [39, 40]. Для тех же целей разработаны материалы с уникальными эксплуатационными характеристиками на основе нанопорошков Ta и Nb с размером частиц 20–80 нм, обладающие очень высокой химической активностью [105, 106]. Для производства материалов с высокой адсорбирующей способностью эффективно использование ксерогелей, полученных на основе гидрофильных и гидрофобных полимеров и алкоксиланов по золь-гель технологии, содержащих внутри полимерной матрицы гомогенно распределенные наночастицы аморфного кремнезема с развитой дефектной структурой поверхностного слоя [6, 107, 108]. Для устройств очистки воздуха от органических и неорганических загрязнителей, в первую очередь для очистки выбросов промышленных предприятий, разработаны получаемые по золь-гель методике фотокаталитические наноматериалы на основе пленок TiO_2 с развитой структурой поверхности, имеющей характерный размер элементов 20–100 нм [109].

По данным [110] нанопорошки SgHPO_4 , полученные химическим синтезом с применением полиолмедиата, имеют однородную форму, малый разброс размеров частиц (10–16 нм) и отличаются стойкостью к агломерации. Их используют в качестве катализаторов при синтезе ряда химических веществ, в частности октановых соединений, в топливных ячейках и батареях. Нанопорошки полупроводниковых оксидов металлов типа TiO_2 , ZnO и Fe_2O_3 по сравнению с кремнием, арсенидом галлия и CdTe являются более дешевыми и более стойкими материалами для солнечных элементов, используемых для получения водорода с помощью солнечной энергии [111], и позволяют сделать его получение коммерчески выгодным.

Оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), широко используется как базовый электролит в электрохимических приборах, включая ячейки твердооксидного топливного элемента

(SOFCs), кислородные насосы и кислородные датчики [112]. Это связано с тем, что он обеспечивает рабочие температуры от 600 °С и ниже и имеет значительный резерв по дальнейшему снижению вредных межфазных взаимодействий, расширению температурного интервала и улучшению газовой герметичности [113, 114]. Уменьшение размеров зерен YSZ в нанодиапазон приводит к заметному повышению эксплуатационных показателей [115]. В частности, по сравнению с микрокристаллическим состоянием у YSZ с размерами кристаллитов 10–73 нм значение локальной удельной проводимости в теле зерен сильно снижалось, а по межзеренным границам, наоборот увеличивалось на порядок. Также по межзеренным границам значительно увеличивалась локальная диэлектрическая постоянная.

Монодисперсные сферические наноструктурные порошки ZrO_2 и Al_2O_3 субмикронных размеров с наноразмерной поликристаллической структурой, получаемые при пиролизе катион-содержащих аэрозолей в газовых потоках, являются весьма перспективными для получения прозрачной поликристаллической оптической керамики для твердотельных лазеров большой и сверхвысокой мощности [55, 56]. Для оптически активных сред и люминофоров с улучшенными характеристиками, предназначенных для использования в перспективных лазерных устройствах, волоконнооптических устройствах и ряде других элементов оптических систем, были созданы наноконкомпозиты с матрицей из монодисперсного SiO_2 и специальными наполнителями, в том числе такими, как Ge, Si, SiC, Ga, Er, Ti, Yb, ZnS [116].

В США и, возможно, в других странах к настоящему времени наноматериалы используются в системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений. Таблетки ТВЭЛов изготавливаются из нанопорошков UO_2 , а в термоядерной технике используются мишени для лазерно-термоядерного синтеза из ультрадисперсного бериллия [6]. Перчатки, фартуки и другая защитная одежда из резины или искусственных материалов с добавками ультрадисперсного свинцового наполнителя при одинаковой степени защиты в четыре раза легче обычной защитной одежды [6]. Ультрадисперсные порошки используются в составе ряда радиопоглощающих покрытий для самолетов, созданных с применением технологии «Стелс», а также в перспективных видах взрывчатых веществ и зажигательных смесей [6].

Предложено повышать качество бетона, отвечающего все более высоким требованиям по техническим характеристикам и экономичности, за счет введения в него добавок наноразмерной дисперсности, а именно модифицирующей добавки — золя оксигидроксида алюминия ($\gamma-Al(OH)_3$) [117]. Золь содержит кристаллы пластинчатой формы с размером частиц 2,5–3,0 нм и фрактальной поверхностью [118]. Оптимальным является содержание добавки 0,05 %. В этом случае для бетона из портландцемента Мордовский ПЦ500 Д0 с кварцевым песком имеет место увеличение прочности при сжатии: на 3 сутки — на 15 %, на 28 сутки — на 23,9 %, при тепловлажностной обработке — на 17,4 %.

5. ЖИДКОФАЗНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАКОКОМПОЗИТОВ

Широкое распространение получили технологии жидкофазного получения дисперсно-наполненных композиционных материалов (КМ) с металлической матрицей. В качестве матрицы чаще всего используют сплавы на основе алюминия и/или магния (рис. 5.1) [125, 126].

В нашей стране широкую известность в области получения металломатричных композиционных материалов методами литья приобрела научная школа под руководством проф. Т. А. Чернышовой [119–131]. Этой школой разработаны полиармированные градиентные композиционные материалы, формируемые методами реакционного и центробежного литья. Структура композитов при этом определяется транспортом армирующих частиц в расплаве в поле действия центробежных сил при конкуренции процессов седиментации, всплывания и оттеснения частиц фронтом твердой фазы [119, 121, 122, 125, 126, 130].

В качестве армирующей нанофазы используют интерметаллиды, Al_2O_3 , SiO_2 , SiC, наноалмазы фуллерены и другие углеродные наноматериалы (рис. 5.2) [119, 123, 124, 126–131]. Перспективным является также использование реакционно-активных металлических порошков, добавление которых позволяет получить наноразмерные интерметаллидные упрочняющие фазы (рис. 5.3).

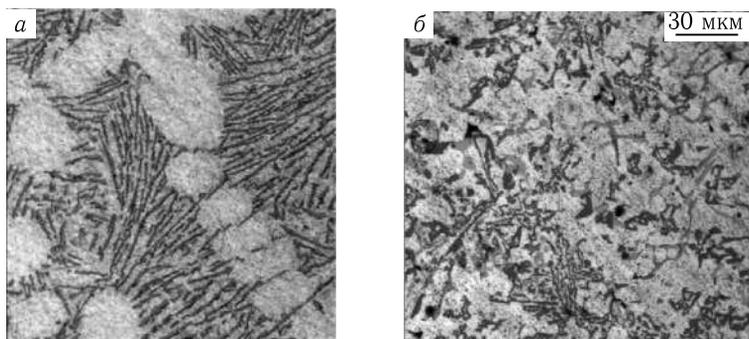


Рис. 5.1. Примеры микроструктур матриц для полиармированных градиентных композиционных материалов: а) сплав АК12, б) сплав Ал25 [125, 126]

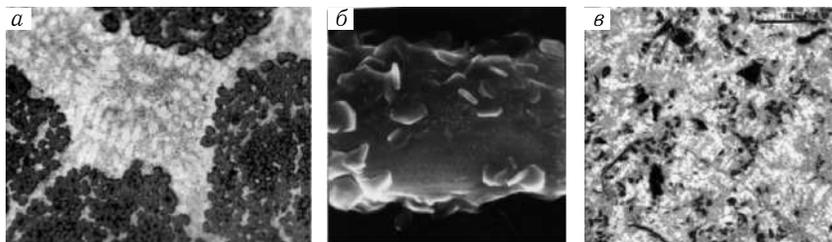


Рис. 5.2. Примеры структур алюмоматричных накомпозитов с разными армирующими фазами: а) АК12 с углеродными нановолокнами, б) нанокарбиды на поверхности углеродного волокна, в) АК12 — 2,5% SiC (28 мкм) — 5% C [125, 126]

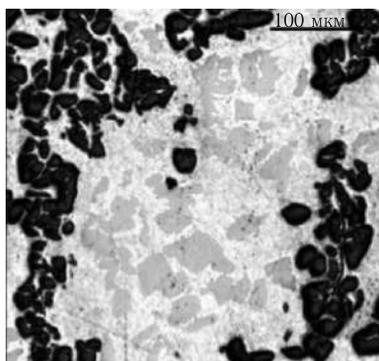


Рис. 5.3. Структура композита Д16 — 15% SiC (28 мкм) — 7,5% Al_3Ti , полученного введением реакционно-активного порошка титана (в результате реакции образуется интерметаллидная фаза Al_3Ti) [121, 125]

разливкой — 30 мин [123–131].

В результате получают накомпозиты для конструкционного и триботехнического применения. В частности, алюмоматричные композиты имеют более низкий коэффициент трения, меньший разброс его значений и выдерживают в 3,2 раза большие осевые нагрузки без признаков задира по сравнению с неармированной алюминиевой матрицей. Дополнительное введение частиц карбида кремния размером 40 нм еще больше повышало антифрикционные свойства при больших осевых нагрузках. Композиты отличаются прочной связью между включениями интерметаллидов и матрицей, высоким уровнем прочности, жесткости, высокотемпературной прочности, нагрузочной способности и сопротивления схватыванию. Добавки тугоплавких наноразмерных

Существует два варианта введения в расплав армирующих компонентов: механическое замешивание армирующих наночастиц в матричный расплав и введение в расплав порошковых композиционных брикетов. В первом случае параметры процесса обычно устанавливают примерно около следующих значений: частота вращения импеллера — 600 об/мин, температура расплава — 800–850 °С, температура нагрева частиц — 550–600 °С, выдержка перед разливкой — 20 мин; а во втором случае: температура расплава — 780–1000 °С (в зависимости от матричного сплава и состава армирующей фазы), глубина погружения брикета под зеркало расплава — 10 мм, выдержка перед

фаз с сильной ковалентной составляющей заметно влияют на трибо-технические характеристики благодаря эффекту возрастанию дисперсности защитных переходных слоев на поверхности трения [127–131].

В работах [125, 126, 128] было исследовано модифицирующее влияние добавок нанопорошков на структуру и свойства КМ системы $Al + 3\%Ti + 3\%Ni$, полученных путем механического замешивания дискретных наполнителей в матричный расплав. Показано, что вводимые наноразмерные порошки являются активными центрами зарождения кристаллов. По возрастающему влиянию на объемную долю и среднюю площадь образующихся включений интерметаллидных фаз вводимые нанопорошки располагаются в следующий ряд: Al_2O_3 , TiCN, W, W–C, что находится в соответствии с их способностью к смачиванию металлическим расплавом.

Были получены также объемные наноструктурированные материалы за счет модифицирующего влияния наноразмерных тугоплавких добавок, например фуллеренов и нанотрубок, входящих в состав природных шунгитов (рис. 5.4) [129–131]. Предложен способ введения шунгитов в алюминиевые расплавы с использованием носителей — алюминиевых гранул и реакционно-активных металлических порошков, участвующих в экзотермических реакциях *in-situ*.

Предложен метод введения в алюмоматричные композиты наноразмерных тугоплавких частиц на металлическом носителе (гранулах Al или Ti) и показано модифицирующее влияние добавок нанопорошков на литую структуру нанокompозитов [126–128]. Вводимые нанопорошки являются центрами зародышеобразования интерметаллидных фаз и модифицируют структуру эвтектики.

Металломатричные композиты на основе сплавов магния рассматриваются в настоящее время как очень перспективные конструкционные материалы для применения в аэрокосмической области, автомобилестроении и электронике [132]. Методом литья с наложением основной на кавитации ультразвуковой обработки расплава (рис. 5.5) были

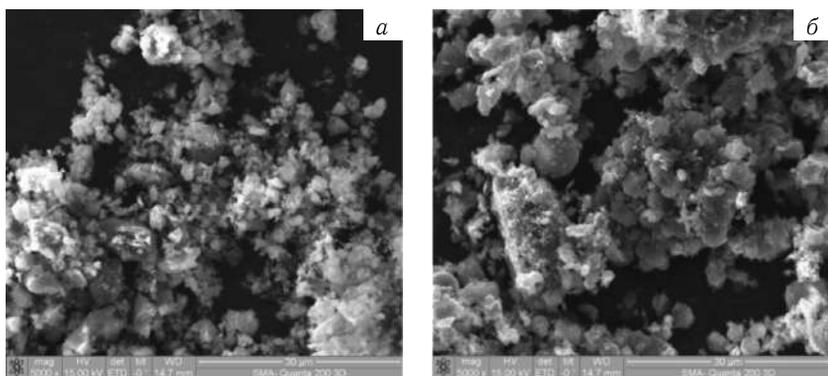


Рис. 5.4. Порошок шунгита: а) исходный, б) наномодифицированный [126, 131]

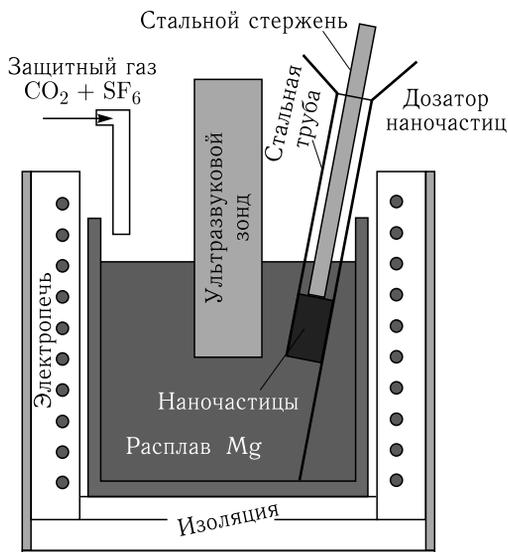


Рис. 5.5. Схема технологической установки получения накомпозита Mg-6Zn/1,5%SiC [133]

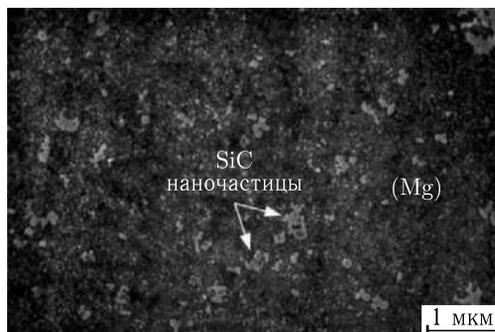


Рис. 5.6. Наночастицы SiC, диспергированные в сплаве Mg-6Zn [133]

получены накомпозиты с матрицей из сплава Mg-6Zn и 1,5 вес.% армирующими наночастицами SiC [133]. Полученный композит термообработывали по стандартному для сплава режиму (отжиг 330 °С 2 ч + 180 °С 16 ч). Композит по сравнению с исходным сплавом обладал значительно большими значениями предела прочности (увеличение на 34% до 235 МПа) и предела текучести (увеличение на 40% до 170 МПа) при сохранении хорошей пластичности матричного сплава (относительное удлинение снизилось с 3,6% до 3%). При этом не наблюдалось выделения каких-либо фаз по границам раздела «армирующая частица — матрица» (рис. 5.6).

6. ТЕХНОЛОГИЯ НАНОАМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аморфные металлические сплавы являются новым перспективным классом материалов [134, 135]. Аморфное состояние сплава характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов. Такое состояние достигается сверхбыстрым охлаждением материала из газообразного, жидкого или ионизированного состояния. Существуют следующие методы получения аморфных сплавов [135]:

- высокоскоростное ионно-плазменное и термическое напыление материала на охлаждаемую жидким азотом подложку (позволяет получать слои толщиной до 5 мм);
- физическое, химическое (PVD, CVD) или электролитическое осаждение ионов металлов на подложку;
- оплавление тонких поверхностных слоев деталей лазерным лучом;
- лазерная обработка смеси порошков при быстром отводе тепла от расплава;
- закалка из жидкого состояния.

Последний метод в настоящее время наиболее отработан и исследован и является основным методом получения аморфных сплавов [63, 134, 135]. Производство лент, фольг и проволок (толщиной до 100 мкм и шириной до 200 мм) проводится по схеме подачи струи жидкого металла на вращающийся водоохлаждаемый барабан (как правило, медный) с гладкой поверхностью (рис. 6.1). Иногда используют также схему извлечения жидкого металла из ванны расплава быстро вращающимся водоохлаждаемым диском, погруженным вертикально торцом в расплав. Еще один способ заключается в расплавлении сплава токами высокой частоты, вытягивании и быстром охлаждении аморфной нити толщиной до 200 мкм жидкой средой [134]. В случае нанесения на нить перед охлаждением стеклообразного покрытия способ используют для получения стеклометаллических аморфных композиционных материалов.

Возможность получения аморфного состояния определяется химическим составом и скоростью охлаждения. Последняя обычно составляет 10^5 – 10^{10} °C/с [135]. Существуют два подхода к выбору химического состава сплава.

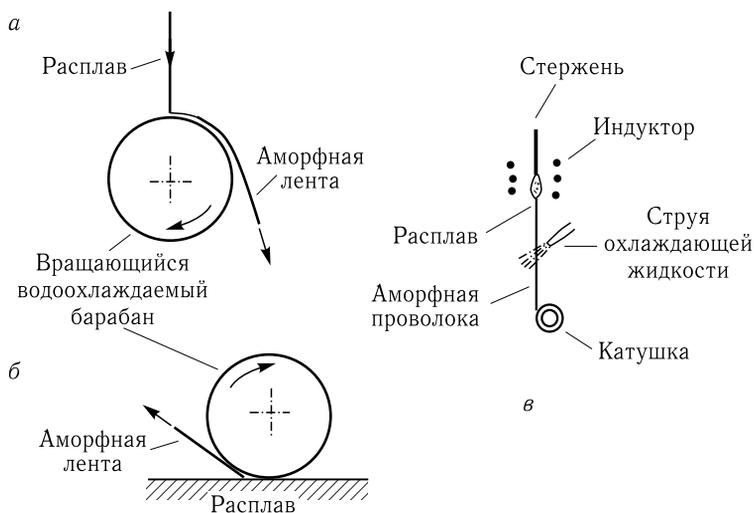


Рис. 6.1. Принципиальные схемы получения аморфных лент и проволок методом быстрого охлаждения: а) закалка на вращающемся барабане, б) экстракция расплава вращающимся барабаном, в) охлаждение тонкой струи расплава жидкостью

При первом подходе для получения аморфной структуры в состав сплавов вводят специальные легирующие элементы—аморфизаторы в количестве до 30%. В качестве аморфизаторов обычно используют бор, углерод, кремний, азот и др. [135]. Другой подход связан с выбором сплавов, имеющих определенную базовую эвтектику, которая образуется при взаимодействии ряда фаз-аморфизаторов [134]. Данные фазы легируют с целью понижения температуры плавления и подавления образования зародышей кристаллов при затвердевании сплава. Этот подход позволяет получать кроме микроизделий (лент, фольг, проволок) также и объемные материалы толщиной до 5–10 мм [7, 138].

Аморфное состояние сплавов является метастабильным, поэтому после аморфизации часто проводят отжиг, в процессе которого частично происходит переход к более стабильному состоянию [135]. Однако метастабильность остается, и при нагреве до $(0,4-0,65) T_{пл}$ материал переходит в кристаллическое состояние. В связи с этим наряду с аморфным большой интерес стал проявляться и к нанокристаллическому состоянию аморфизирующихся сплавов.

В ряде случаев для улучшения условий перехода в аморфное состояние проводят предварительную обработку (например, высокоскоростную закалку) заготовок, а такие заготовки часто называют «прекурсорными».

Для ряда объемно-аморфизирующихся сплавов, например для сплавов на основе железа, возможно получение нанокристаллической или

аморфно-нанокристаллической структуры *непосредственно при залке расплава* со скоростью охлаждения немного ниже критической скорости образования аморфного состояния [134]. Однако для большинства сплавов при таком подходе получается неоднородная, нестабильная структура. Поэтому для получения наноструктуры используется *контролируемая кристаллизация сплавов из аморфного состояния* при термообработке [136]. В качестве перспективы рассматривается получение нанокристаллической структуры путем *инициации процессов кристаллизации в процессе деформирования аморфного материала*.

В настоящее время разработан ряд технологий получения одномерных композитов с аморфно-нанокристаллической структурой [139–145]. В частности, созданы установка для получения перспективного одномерного композита «кристаллическая проволока с быстрозакаленным металлическим слоем с аморфной, нанокристаллической или наноморфной структурой» (рис. 6.2) [139, 142] и установки для

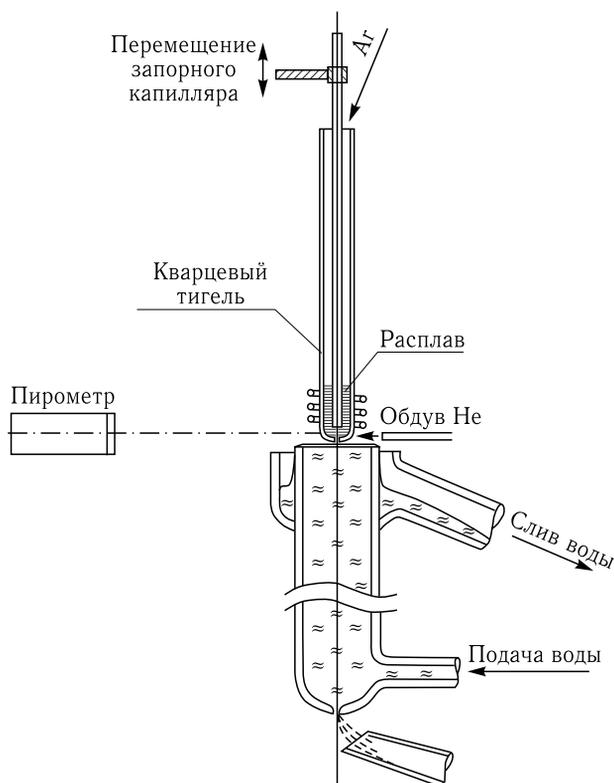


Рис. 6.2. Принципиальная схема лабораторной установки для получения композита — кристаллическая проволока с быстрозакаленным металлическим слоем [139, 142]



Рис. 6.3. Фото установки для получения одномерного композиционного материала «аморфный сплав в стеклянной оболочке» непрерывным методом [140, 141]

получения одномерного композиционного материала «аморфный сплав в стеклянной оболочке» непрерывным методом (рис. 6.3) [140, 141].

Высокие значения коэрцитивной силы ряда наноматериалов делают перспективным их использование в качестве постоянных магнитов [8]. Магнитные материалы из аморфных лент на основе системы CoNiFeBSi и CoFeSiB отличаются очень важным сочетанием малой величины коэрцитивной силы с большим значением магнитной проницаемости, однако их геометрические размеры малы. В связи с этим были разработаны плазменные аморфные и наноструктурные покрытия на основе тех же материалов толщиной до 500 мкм (что более чем в 10 раз превышает толщину аморфных лент), обладающие хоть и менее выгодным, но все же сопоставимым сочетанием магнитных характеристик [135, 136]. Созданы новые наноструктурированные деформируемые магнито-твердые сплавы системы Fe-Cr-Co , в том числе сплавы 25X15ЮБФ и 25X15ЮБФ, для гистерезисных двигателей, магнитоэлектрических преобразователей энергии и постоянных магнитов для электротехнических и электронных устройств и разработана технология их получения [137, 138]. Сплавы характеризуются возможностью получения заранее заданного значения коэрцитивной силы в широком диапазоне от 1,6 до 45 кА/м, на 10–30 % увеличивают электромеханические и электротехнические характеристики приборов при одновременном снижении производственных затрат.

Разработаны наноструктурная никелевая фольга и магнитомягкий наносплав «Файнмет» [2, 3, 11]. Пленки Ti-C-B с размером зерна около 2 нм обладали оптимальными электрофизическими свойствами в качестве резисторов при высокой термической стабильности по сравнению с объемными обычными образцами [8].

Для использования в качестве основных функциональных компонентов конструкций, в том числе «интеллектуальных», самодиагности-

рующихся и с эффектом управления формой, в датчиках и сенсорах широкой области применения, а также в специальных материалах, были разработаны уникальные одномерные композиционные материалы с высокопрочной, обладающей заданными магнитными характеристиками металлической основой с аморфной и/или нанокристаллической структурой и внешней стеклянной оболочкой (рис. 6.4) [140, 141]. Уникальность полученных материалов продемонстрирована на примере их стойкости к внешним механическим воздействиям. На рис. 6.5 показаны стадии формирования узла на таком композите. Обычный аморфный материал в виде проволоки ломается практически без пластической деформации уже на самых начальных стадиях попытки получения петли [140, 141].

Создан новый тип одномерных высокопрочных наноморфных композиционных материалов «аморфно-нанокристаллический поверхностный слой — высокопрочная подложка», обладающих уникальным сочетанием механических, физических и химических характеристик,



Рис. 6.4. Одномерный композит на базе наноморфного сплава $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ и оболочки из стекла типа «Пирэкс». Толщина стеклянной оболочки 4 мкм [140, 141]

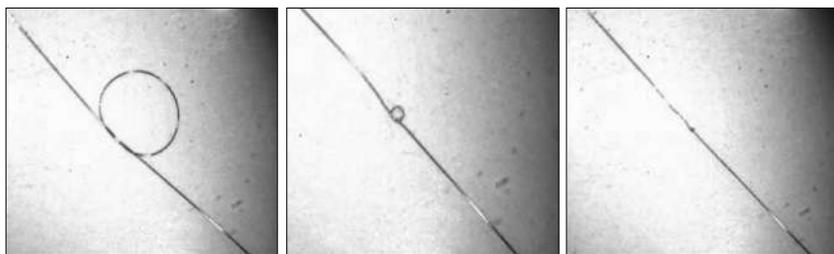


Рис. 6.5. Стадии формирования узла в одномерном композите «сплав $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ в стеклянной оболочке» (диаметр аморфной жилы 10 мкм, толщина стеклянной оболочки 2 мкм) [140, 141]

которые могут найти широкое применение как для непосредственного применения в конструкциях, так и в качестве эффективных армирующих компонентов в перспективных композитах конструкционного назначения, а также в качестве функциональных материалов в области различной сенсорной техники, биомедицины, авиакосмической промышленности [143–145]. В частности, разработана технология получения композиционных материалов, состоящих из высокопрочной мартенситно-старееющей стали K17H9M14 и эвтектического магнитомягкого сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в аморфном, кристаллическом, наноструктурном и нано-аморфном состоянии, а также с промежуточным слоем из сплава $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$ [143–145]. Особый механизм кристаллизации аморфной структуры позволяет формировать дисперсную нанокристаллическую структуру покрытия и обеспечивает высокое качество поверхности [143–145]. За счет синергетического эффекта сочетания материалов с различными магнитными и деформационными характеристиками удалось получить функциональные нанокомпозиты с уникальным комплексом механических, магнитных и химических свойств. Сравнение композитов с контрольными образцами показало, что аморфная проволока отличается наибольшими значениями прочностных характеристик, однако пластичность у нее практически отсутствует, а стальная проволока и композиционные материалы на ее основе обладают по сравнению с аморфным материалом хоть и меньшим, но все же достаточно высоким уровнем прочностных характеристик и значительной пластичностью (рис. 6.6). У композита по сравнению со стальной проволокой предел текучести ниже на 12–13%, а предел прочности

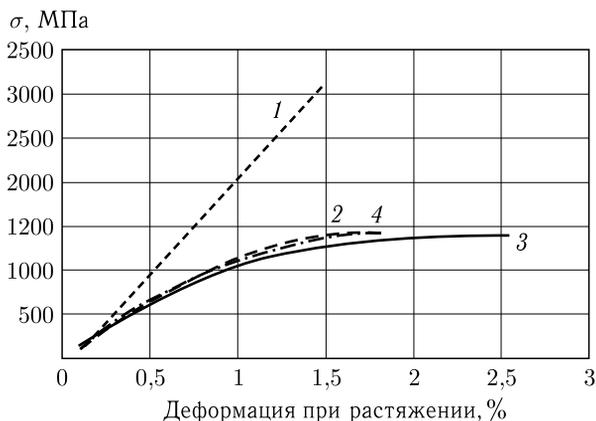


Рис. 6.6. Типичный вид кривых растяжения исследуемых материалов: 1 — аморфная проволока из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ ($\Psi \sim 0\%$), 2 — проволока из стали K17H9M14 после закалки ($\Psi \sim 70\%$), 3 — композит с аморфным поверхностным слоем ($\Psi \sim 76\%$), 4 — композит с кристаллическим поверхностным слоем ($\Psi \sim 61\%$) [145]

отличается на $\sim 1-1,8\%$. Обнаружено, что характеристики прочности композитов практически не зависят от структурного состояния поверхностного слоя, а характеристики пластичности, напротив, зависят очень сильно. Для композита с аморфным поверхностным слоем относительное сужение выше в $\sim 1,1$ раза по сравнению со стальной проволокой и $\sim 1,24$ раза по сравнению с композитом с кристаллическим поверхностным слоем, а относительное удлинение в обоих случаях выше в $\sim 1,44$ раза [145].

Установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами композита. Как до, так и после разрушения образцов отслаив-

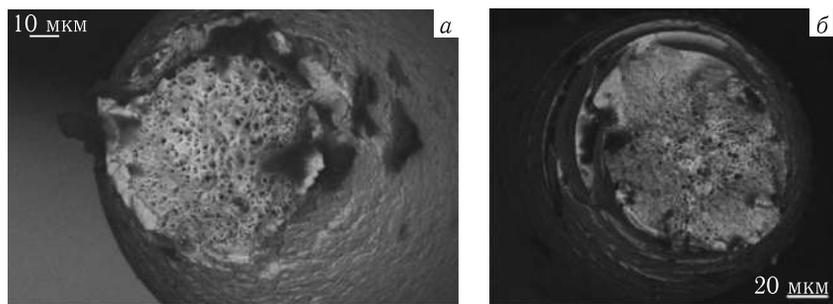


Рис. 6.7. Типичный вид разрушения композиционных материалов: а) композит с аморфным слоем, б) композит с кристаллическим слоем [145]

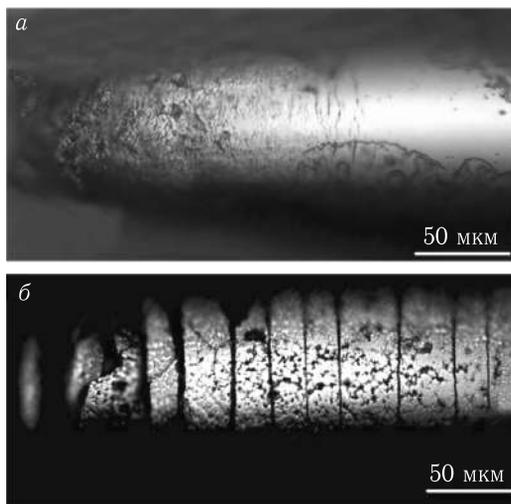


Рис. 6.8. Вид поверхности композиционных материалов вблизи места разрушения: а) композит с аморфным слоем, б) композит с кристаллическим слоем [145]

вания поверхностного слоя и наличия растрескивания между поверхностным слоем и основой обнаружено не было.

Поверхностный слой в аморфном состоянии неожиданно показал себя достаточно пластичным и в целом сохранял свою целостность при нагружении (рис. 6.7 и 6.8). Установлена высокая адгезионная прочность соединения между компонентами созданных композитов. Обнаружен новый эффект появления пластичности у аморфного сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ в образцах из композита, связанный, по-видимому, с изменениями механизма деформации аморфного сплава при его взаимодействии с материалом основы, малыми размерами сечения и сложной структурой композита [145].

Уникальное сочетание механических, физических и химических характеристик такого материала практически не связано с соотношениями долей компонентов, а определяется синергетическим эффектом влияния измененного поверхностного слоя. Высокая коррозионная стойкость разработанного материала и взаимосвязь магнитных характеристик со степенью деформации открывает широкие перспективы его использования как основы для разного рода сенсоров, в том числе для создания «интеллектуальных» зданий и сооружений, способных к самодиагностике своих конструкций.

7. ТЕХНОЛОГИЯ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Эта группа методов получения наноструктурных материалов основана на проведении пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высоких приложенных давлений при относительно низких температурах. В таких условиях деформирования происходит измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона [6, 8, 146]. При разработке этих методов существует ряд требований: преимущественное формирование ультрамелкозернистых структур с большеугловыми границами зерен (именно в этом случае наблюдаются качественные изменения свойств материалов), необходимость обеспечения стабильности свойств материала за счет однородного формирования наноструктур по всему объему материала, отсутствие механических повреждений и трещин несмотря на интенсивное пластическое деформирование материала [146]. Эта группа методов позволяет получать объемные беспористые металлические наноматериалы. Следует однако отметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых рассматриваемыми методами, как правило, составляет все же более 100 нм. Структура, получаемая при интенсивной пластической деформации, отличается сильной неравновесностью из-за малой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеугловом характере границ зерен. Поэтому для обработанных изделий применяют дополнительную термообработку или дополнительное пластическое деформирование при повышенных температурах и большой степени деформации [6].

В настоящее время наиболее отработаны два следующих метода (рис. 7.1).

Метод кручения под высоким давлением основан на принципе наковален Бриджмена, в которых образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением в несколько ГПа, а затем к нему прикладывается кручение с большими степенями деформации (10 и более) [8]. Нижний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Образец имеет геометрическую форму в виде диска диаметром 10–20 мм и толщиной 0,2–0,5 мм, что обеспечивает условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Структура материала начинает измельчаться уже после деформации на пол-оборота образца. Образование ультрамелкозернистой

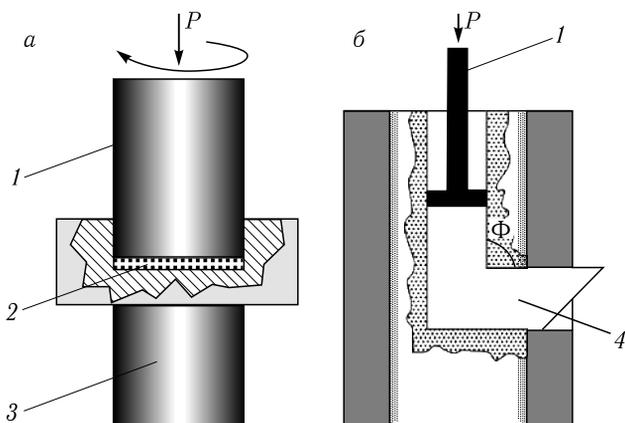


Рис. 7.1. Схема методов интенсивной пластической деформации: а) метод кручения под высоким давлением, б) метод равноканального углового прессования, 1 — пуансон, 2 — образец, 3 — суппорт, 4 — заготовка [8]

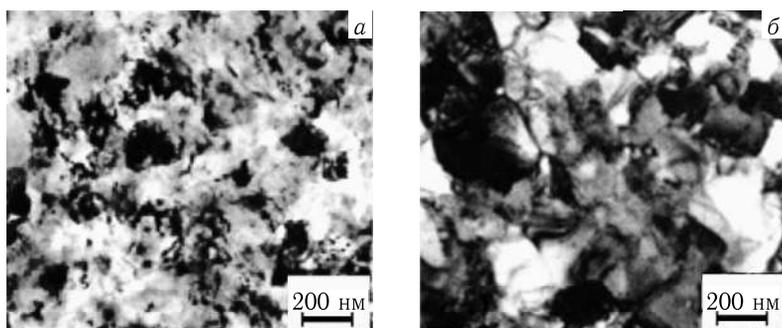


Рис. 7.2. Наноструктуры меди, полученные разными методами: а — методом кручения под высоким давлением, б — методом равноканального углового прессования [8]

структуры достигается после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер зерен может достигать 100–200 нм (рис 7.2, а) и определяется условиями деформации — давлением, температурой, скоростью деформации и видом обрабатываемого материала [8].

Метод равноканального углового прессования (РКУП) обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 7.3) [8, 146]. Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами равный 90° , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации ≈ 1 [8, 146].

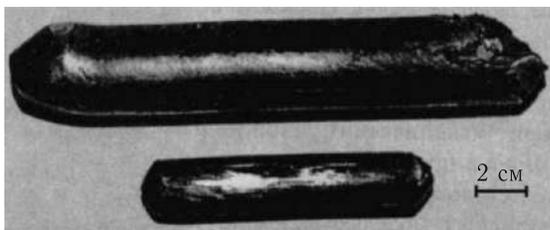


Рис. 7.3. Объемные заготовки из наноструктурного титана [8]

Температура процесса, в зависимости от обрабатываемого материала, выбирается комнатной или слегка повышенной. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 200 до 500 нм (рис 7.2, б) [8].

Разрабатываются также другие методы интенсивной пластической деформации, например всесторонняя ковка и специальная прокатка.

Метод равноканального углового прессования начинает использоваться для улучшения свойств традиционных конструкционных материалов.

Так, широко известная аустенитная нержавеющая сталь 12X18H10T после равноканального углового прессования имела размер зерна около 100 нм и значение предела текучести $\sigma_T = 1340$ МПа, что в 5,7 раз больше, чем значение σ_T для стали после термообработки [147]. Проведены исследования структуры и физико-механических свойств перспективной конструкционной субмикроструктурной аустенитной нержавеющей стали X18H10T при усталости [148, 149]. Субмикроструктура, полученная интенсивной пластической деформацией методом равноканального углового прессования, обеспечивает получение значительного (до 2 раз и более) увеличения долговечности в области высоких амплитуд напряжений и повышение предела выносливости по сравнению с закаленным состоянием. Обнаружены специфические механизмы зарождения и распространения усталостных трещин в указанной стали с субмикроструктурной структурой.

Магниево-алюминиевые сплавы находят все более широкое применение в промышленности для легковесных конструкций, например, в автомобилестроении и авиации, из-за их сравнительно высокого отношения предела прочности к удельному весу, которое в некоторых случаях может превысить эти значения для алюминиевых сплавов и конструкционных сталей. Для практического применения этих сплавов также очень важно знать характеристики усталостной прочности. Образцы литейного магниевого сплава AS21X (Mg-2,13%Al-0,17%Zn-0,08%Mn-0,87%Si) перед РКУП подвергали экструзии при 300 °С, а затем проводили РКУП в 4 прохода при 200 °С.

Такая обработка привела к значительному повышению долговечности и предела усталости по сравнению с состоянием материала после литья под давлением [150]. Для конструкционного магниевое сплава МА2-1 после отжига ультрамелкозернистая структура, полученная после равноканального углового прессования, повышает пластичность при статическом растяжении, уменьшает циклическую долговечность до разрушения и практически не снижает предела усталости [151].

По данным [152] перспективный высокопрочный алюминий-скандиевый сплав $Al-3\%Mg-0,2\%Sc$ после формирования субмикронной структуры приобретал чрезвычайно высокие пластические свойства (удлинение 2280%) при температуре 400 °С, а сплавы $Al-(0..4,5\%)Mg-0,22\%Sc-0,15\%Zr$ — при температуре 320–500 °С [153]. Это открывает более широкие возможности для получения изделий сложной формы, особенно для аэрокосмической области.

8. НАНОТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Технологии обработки поверхности материалов к настоящему времени представляют собой одну из наиболее развивающихся областей науки о материалах. Методы, связанные с созданием на поверхности материалов, особенно металлических, модифицированных слоев, достаточно изучены, отработаны и широко применяются на практике [63, 154–161]. Многие из таких методов или их усовершенствованных вариантов могут рассматриваться как методы нанотехнологии, так как позволяют создавать наноразмерные и/или наноструктурные слои на поверхности материалов, композиционные материалы с наноконпонентами, а в ряде случаев и наноматериалы в виде нано- и микроизделий.

Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности показана на рис. 8.1. Данные методы можно условно подразделить на две большие группы — технологии, основанные на физических процессах, и технологии, основанные на химических процессах (так называемые PVD и CVD технологии). Среди всех наноориентированных технологий обработки поверхности на сегодняшний день наиболее перспективными являются ионно-вакуумные технологии нанесения покрытий [160–171]. Полученные такими способами слои отличаются высокой адгезией, а температурное воздействие на материал основы, как правило, минимальное. Анализ литературных данных, проведенный в работе [171], показал, что размер кристаллитов в пленках, полученных по технологиям вакуумного нанесения, может достигать 1–3 нм.

Рассмотрим подробно некоторые основные варианты реализации наноориентированных технологий обработки поверхности, приведенные на рис. 8.1.

8.1. Технологии, основанные на физических процессах

8.1.1. Методы физического осаждения из паровой фазы. Данная группа методов часто обозначается английской аббревиатурой PVD (Physical Vapor Deposition). Эта группа методов объединена общей схемой нанесения покрытия и использованием вакуума (рис. 8.2). Сначала материал для покрытия переводится из конденсированного состояния в состояние пара, затем проводится его транспортировка к подложке

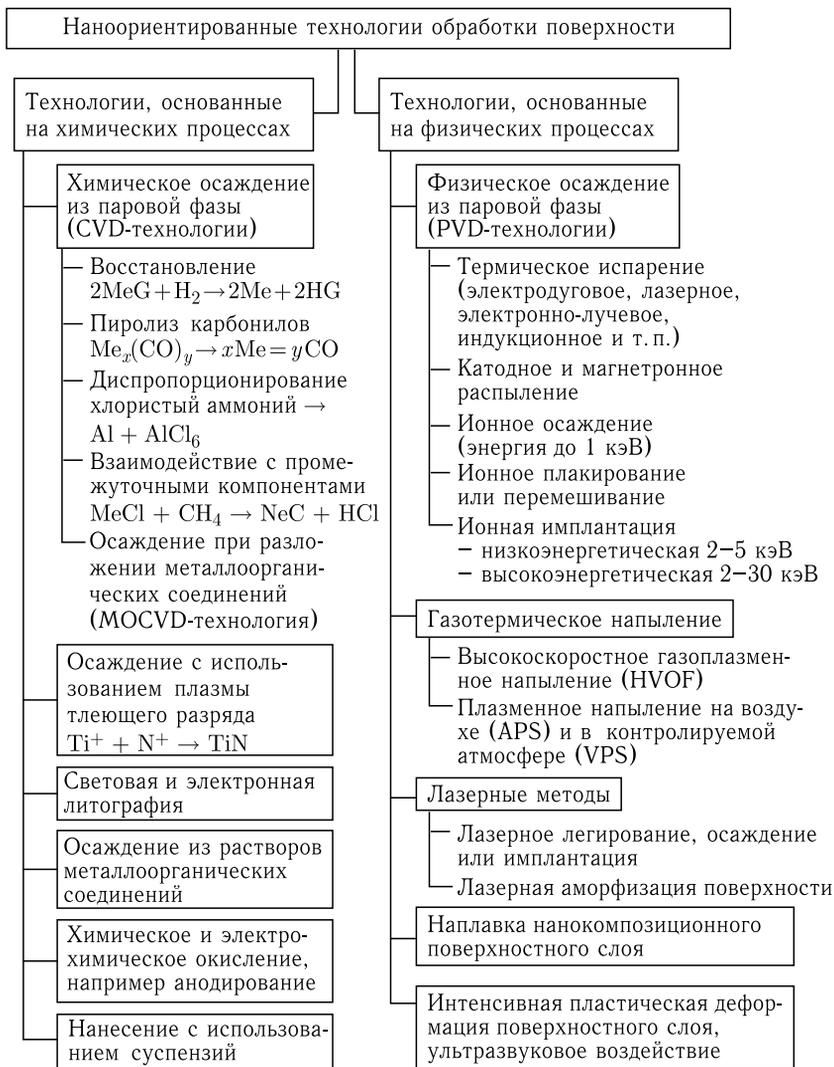


Рис. 8.1. Примерная классификационная схема наноориентированных технологий обработки поверхности

(материалу на который наносится покрытие), где происходит осаждение материала покрытия из паровой фазы и формирование покрытия. Использование вакуума облегчает перевод материала в паровую фазу.

Классификация метода внутри группы определяется используемым сочетанием способов испарения, транспортировки и осаждения. Широкое распространение PVD-методов обусловлено такими причинами,

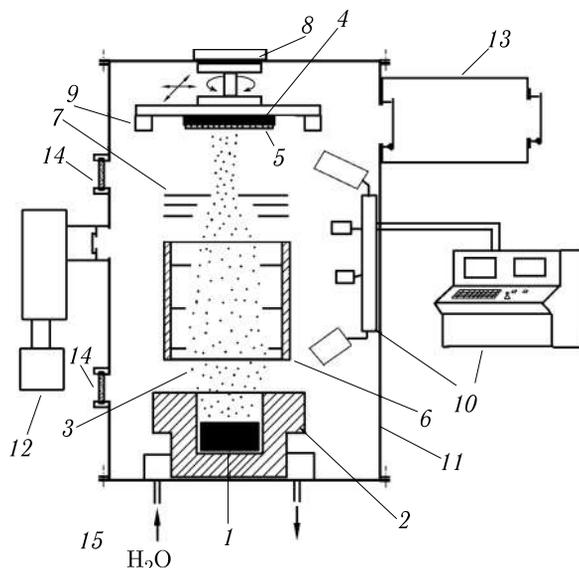


Рис. 8.2. Типичная схема установки для нанесения покрытия PVD-методом: 1 — материал для покрытия, 2 — система перевода материала в паровую фазу, 3 — поток испарившегося вещества, 4 — подложка, 5 — формирующееся покрытие, 6 — система транспортировки материала в паровой фазе к подложке, 7 — система фокусировки (и/или сканирования) потока вещества, осаждающегося на подложку, 8 — система закрепления подложки и ее контролируемого перемещения, 9 — система регулирования температуры нагрева подложки, 10 — система управления и контроля технологическими параметрами (температура подложки, скорость перевода материала в паровую фазу, давление в камере, скорость осаждения покрытия, толщина покрытия и др.), 11 — вакуумная камера, 12 — система создания и поддержания высокого вакуума (система вакуумных задвижек, форвакуумных и высоковакуумных насосов, азотная ловушка и др.), 13 — шлюзовая камера и система подачи и смены подложек, 14 — смотровые контрольные окна, 15 — система охлаждения

как: возможность получения очень равномерных поверхностных слоев толщиной от < 1 нм до 200 мкм (а в ряде случаев и толще) с очень хорошей воспроизводимостью свойств; размер покрываемой поверхности может быть ограниченным, а может в ряде случаев (магнетронное напыление) составлять полосы практически неограниченной длины; возможность селективного нанесения на выбранные участки; почти неограниченный выбор материалов подложки (теоретически материал подложки может быть любым); достаточная гибкость к требованиям по температуре подложки; широкий выбор материалов для поверхностных слоев (металлы, сплавы, химические соединения); возможность получения многослойных покрытий со слоями разной толщины и из разных материалов; изменение состава, структуры и свойств слоев путем варьирования технологическими параметрами нанесения; возможность

выполнения требований к высокой чистоте материала покрытия; минимальное загрязнение окружающей среды. К недостаткам этой группы методов можно отнести: сложность и большую стоимость технологического и контрольного оборудования, необходимость очень высокой квалификации обслуживающего персонала, сравнительно низкую производительность, сложность разработки технологического режима для конкретного случая получения покрытия, особенно для получения покрытий из соединений при выдерживании большой точности химического состава; необходимость специальной подготовки покрываемых поверхностей.

Термическое испарение. Впервые этот метод был использован для осаждения тонких слоев металлов еще в конце 19 века [159]. Однако только с появлением достаточно совершенного вакуумного оборудования во второй половине 20 века он нашел широкое применение для получения, например, просветляющих покрытий для оптики, зеркал, интерференционных фильтров, затемняющих оптических покрытий, декоративных покрытий на пластиках и тканях, пленок полупроводников и электронно-оптических материалов. Иногда этот метод называют также газофазным осаждением, вакуумным или термическим напылением.

Процесс термического испарения осуществляют в вакууме при давлении порядка 10^{-3} – 10^{-5} Па (10^{-5} – 10^{-7} мм.рт.ст.). При таком давлении длина свободного пробега атомов или молекул составляет порядка нескольких метров [154, 160]. Полученная в результате нагрева паровая фаза напыляемого вещества свободно осаждается на подложку, имеющую температуру намного ниже, чем температура паровой фазы. В зависимости от источника нагрева получили распространение следующие варианты метода: электротермический нагрев (прямое пропускание электрического тока или нагрев в тигле), нагрев в индукторе, испарение за счет электродугового разряда, нагрев электронным или лазерным лучом (рис. 8.3). Большинство из этих методов рассчитано на испарение металлических материалов. Нагрев в тигле и использование лазерного излучения позволяют испарять широкую гамму материалов. При этом первый метод может использоваться для испарения материалов с относительно невысокой температурой испарения, которая определяется температурной и химической стойкостью материала тигля. Так, тигли из графита обеспечивают температуру процесса до 1400°C , из Al_2O_3 — до 1600°C , из $\text{BN} + \text{TiB}_2$ — до 1750°C , из фольги Mo и Ta с защитным покрытием — до 1850°C , из ThO_2 и ZrO_2 — до 2100°C [159]. Важным условием выбора материала для тигля является отсутствие химического взаимодействия между ним и испаряемым веществом при высоких температурах. Для обеспечения лучших условий испарения и преодоления ряда других недостатков испарения из тиглей используется электронно-лучевое испарение [162, 163, 169]. В этом случае электропроводящий испаряемый материал помещается в водоохлаждаемый тигель и нагревается электронным

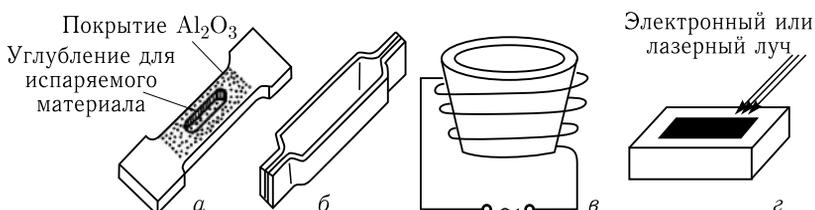


Рис. 8.3. Некоторые варианты метода термического испарения: а) испаритель из металлического листа с защитным покрытием, б) металлический испаритель в виде лодочки, в) керамический тигель с внешним нагревательным элементом, г) испарение лазерным или электронным лучом

лучом при ускоряющем напряжении луча 2–10 кВ и токе порядка 0,1 А. Пятно фокусировки электронного луча на поверхности испаряемого материала может составлять до 1 мм, поэтому зона расплавления будет меньше всего объема материала и, следовательно, не будет контактировать с тиглем. Недостатком электронно-лучевого испарения, как и испарения из тиглей, является сложность испарения материала, состоящего из компонент с разными упругостями паров при одной и той же температуре, что вызывает проблематичность получения покрытия с заданным химическим составом.

Использование лазерного излучения (импульсного или непрерывного) позволяет избежать большинства температурных и химических ограничений и устраняет потребность в тиглях. Практически мгновенное испарение вещества позволяет сохранить соотношение химических компонентов в осаждаемой пленке таким же, как и испаряемого материала [172–175].

До недавнего времени применение лазерного излучения в этих целях сдерживалось высокой стоимостью мощных импульсных и непрерывных лазеров и сложностью юстировки оптических систем для транспортировки, фокусировки и наведения лазерных лучей. Прогресс в развитии технологических лазеров привел к внедрению этого метода в практику, в частности для получения наночастиц никеля и наноструктурных магнитных пленок [173].

Использование вакуума приводит к тому, что в ряде случаев температура, при которой достигается интенсивная скорость испарения, обеспечивающая желаемую производительность процесса, получается ниже температуры плавления испаряемого вещества. Для оценки рабочих температур нагрева обычно используют температуру, обеспечивающую значение установившегося давления паров испаряемого материала не ниже 1 Па (10^{-2} мм.рт.ст.) [160]. Для большинства материалов рабочие температуры испарения находятся в пределах 1100...2600 °С (см., например, табл.8.1) [154, 160]. Скорость осаждения покрытий может составлять от нескольких ангстрем до нескольких микрон в секунду (например, для W — до 5 мкм/с, для Al — до 40 мкм/с)

Таблица 8.1. Температуры нагрева некоторых веществ при использовании метода термического испарения в вакууме [154, 160]

Вещество	Температура плавления, °С	Используемые температуры испарения, °С
Алюминий	~ 650	1250...1400
Мышьяк	820	> 300
Барий	710	> 610
Бериллий	1283	> 1250
Висмут	271	650...1000
Углерод	~ 3700	> 2600
Хром	~ 1900	> 1400
Железо	1536	> 1480
Медь	1084	> 1300
Золото	1063	> 1400
Серебро	961	> 1150
Платина	1770	> 2100
Тантал	3000	> 3100
Вольфрам	3380	> 3250
Цинк	420	350...1000
CdTe	1100	750...850
BeO	2530	2100...2700
Al ₂ O ₃	~ 2030	> 1850

[154, 160]. Для улучшения адгезии или для создания определенной структуры осаждающегося покрытия в ряде случаев применяется подогрев подложки.

Для создания покрытия из сплавов и соединений, как правило, проводят испарение каждой компоненты из отдельного источника. Это связано с тем, что при испарении сложного вещества его компоненты могут иметь сильно различающиеся значения давления паров. В этом случае состав паровой фазы, а следовательно, и состав покрытия будет отличаться от состава испаряемого вещества. Кроме того, испарение соединений часто сопровождается процессами диссоциации и/или ассоциации, что также препятствует получению заданного состава покрытия. Непосредственное испарение соединения используется только в случае одинаковой летучести компонентов и перехода вещества в паровую фазу в виде неразложенных молекул [160].

К достоинствам метода термического испарения относится относительная простота оборудования и контроля процесса, а к недостаткам — низкая адгезия покрытия вследствие малой энергии осаждающихся на подложку атомов или молекул и высокая чувствительность

к наличию на поверхности подложки посторонних пленок и загрязнений. Влияние этих недостатков можно несколько снизить за счет использования специальных методов подготовки поверхности (ультразвуковая очистка поверхности, химическая или электро-химическая очистка и/или травление, ионное травление).

Метод термического испарения достаточно широко используется при производстве жестких магнитных дисков для компьютеров [63]. Подложкой служит алюминиевый диск с высотой микронеровностей на поверхности менее 20 нм с нанесенным аморфным никель-фосфорным подслоем толщиной порядка 20 мкм (для улучшения адгезии и компенсации различий коэффициентов термического расширения подложки и покрытия). Сначала напыляется промежуточный металлический слой, например Ni-Fe, толщиной 500–1000 нм, а уже затем основной слой из магнитного материала, например сплава на основе Co или Co-Cr, толщиной 100–500 нм. Поверх всего покрытия наносится износостойкий защитный углеродный слой толщиной 30–50 нм. Также термическое напыление используют и при производстве CD-дисков [7, 63]. На диск из пластмассы наносят алюминиевое основное покрытие с толщиной нанометрового диапазона. В обоих случаях для обеспечения высокой чистоты материалов давление в вакуумной камере составляет менее 10^{-5} Па.

Хороший комплекс магнитных характеристик некоторых наноматериалов (железо в сочетании со слоями халькогенидов) делает перспективным их использование для записывающих устройств [8]. Пленочные наноматериалы с плоской поверхностью и поверхностью сложной формы из магнитомягких сплавов используют для видеоголовок магнитофонов, где они существенно превосходят по эксплуатационным характеристикам традиционные материалы [8].

В самые последние годы активно ведутся прикладные исследования по получению тонких покрытий и слоистых композитов на их основе с использованием для испарения материалов излучения импульсного лазера с очень коротким временем импульса (вплоть до фемтосекундного диапазона). Такой метод в литературе часто обозначают как PLD (Pulsed Laser Deposition). Например, так получают пленки $Y_2O_3-ZrO_2$ на кремнии для электроники [174], слоистые композиты, состоящие из покрытия Sm-Fe толщиной 20 нм, подслои Ta толщиной 100 нм на кремниевой подложке [176], магнитные пленки Ni со средним размером кристаллитов 40 нм [177].

Фуллерены и наноматериалы, в том числе фуллереновые и композитные фуллереноосновные пленки на их основе, являются перспективными материалами для создания изделий полупроводниковой, оптической и фотоэлектрической техники [178]. Например, пленки $C_{60}-CdTe$ (рис. 8.4) толщиной 200–600 нм на подложках GaAs выращивают путем испарения микста заданного состава в вакууме при давлении 10^{-4} Па и температуре подогрева подложки около $160^\circ C$ [179, 180].

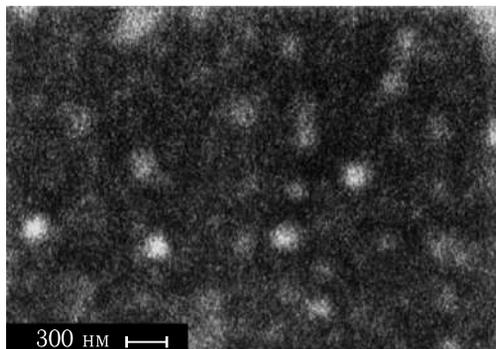


Рис. 8.4. Топографическая структура поверхности композитной фуллереноосновной пленки C_{60} -CdTe [179, 180]

Для высокочувствительных датчиков магнитных полей и систем магнитной записи созданы термически стабильные до температуры 550°C наноструктурные пленки системы Fe-ZrN толщиной до $0,7$ мкм, сочетающие высокую индукцию насыщения ($1,9$ Тл) с низкими значениями коэрцитивной силы ($H_c = 0,3$ Э), и композиты на их основе [181, 182]. По комплексу свойств созданные пленки и нанокompозиты превосходят все имеющиеся на настоящий момент разработки магнитомягких пленок на основе Fe.

В настоящее время одним из перспективных направлений является создание светоизлучающих приборов на основе органических тонкопленочных структур, в частности для полноцветных дисплеев с более высокими характеристиками по сравнению с имеющимися жидкокристаллическими [183]. Решением этой проблемы может стать встраивание в дисплей органических полевых транзисторов, каждый из которых управляет отдельным пикселем [184]. В ФИАН была разработана технология получения таких органических полевых транзисторов (рис. 8.5) [185]. На полученную литографическим способом пару золотых контактов наносят с помощью термического напыления в вакууме пентацен; затем полученную структуру покрывают пассивирующим слоем парилена, выполняющим одновременно роль подзатворного диэлектрика, а на слой парилена наносят затвор из серебра [185]. Толщина всей структуры не превышает 1 мкм.

СВЧ-транзисторы и монолитные интегральные схемы на широкозонной гетеросистеме AlGaN/GaN являются чрезвычайно перспективными для мощных СВЧ-приборов [186, 187]. Создана технология получения таких транзисторов, включающая формирование «мезы» изоляции, получение глубины «мезы» изоляции порядка 1000 \AA ионно-лучевым травлением, формирование омических контактов к AlGaN/GaN и напыление в вакууме системы металлизации Ti/Al/Ni/Au ($25/150/40/150$ нм), последующую термическую обра-

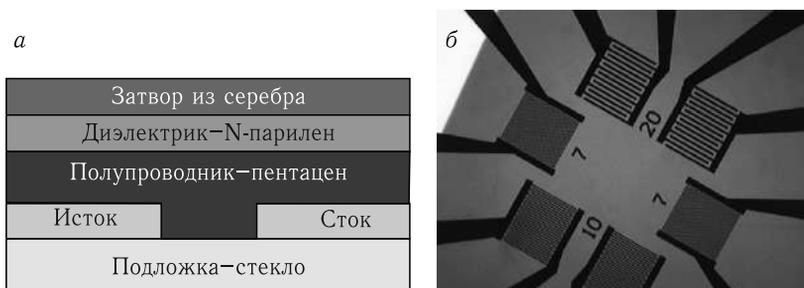


Рис. 8.5. Структура тонкопленочного органического полевого транзистора (а) и микрофотография рабочей области готового органического полевого транзистора (б). Серый фон — полупрозрачный затворный слой из серебра [185]

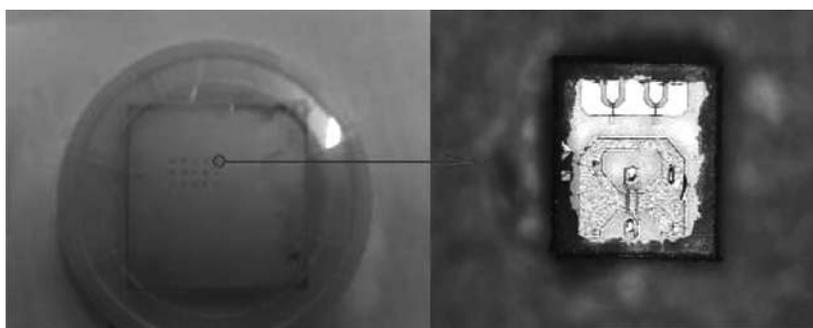


Рис. 8.6. Вид кристаллов транзисторов на AlGaIn/GaN, посаженных на теплоотвод [187]

ботку [187]. Полученные AlGaIn/GaN-HEMT-транзисторы (рис. 8.6) позволяют создавать на их основе высокоэффективные усилители мощности в см- и мм-диапазонах.

Катодное и магнетронное распыление. Наиболее простой вариант этого метода — двухэлектродный (рис. 8.7, а). Он основан на использовании плазмы тлеющего разряда в вакууме при давлении порядка 1–0,1 Па (10^{-2} – 10^{-3} мм. рт. ст.) [160, 188–190]. Перед началом процесса с целью удаления реактивных газов в вакуумной камере обычно создают вакуум до 10^{-2} – 10^{-3} Па, после чего подают в камеру инертный газ и доводят давление до рабочих значений. Чаще всего используется аргон. Между катодом (мишенью из распыляемого материала) и анодом (как правило, держателем подложки, на которую наносится покрытие) прикладывается постоянное напряжение 1–5 кВ. Такая величина напряжения превышает потенциал ионизации и напряжения пробоя, поэтому с катода эмитируется достаточное количество вторичных электронов. Эти электроны, двигаясь от катода к аноду, сталкиваются с атомами газа и ионизируют их. В результате возникает

тлеющий разряд. Образующиеся ионы инертного газа бомбардируют мишень-катод и выбивают из нее атомы покрытия. Последние осаждаются на расположенную вблизи подложку. Подложка вместе с держателем замкнута на массу, но в ряде случаев функции анода и держателя подложки могут совмещаться. Для того чтобы обеспечить достаточную вероятность достижения мишени ионами с высокими значениями энергии (и, следовательно, обеспечить высокую производительность процесса распыления), анод и катод не должны располагаться достаточно близко. Обычно расстояние выбирают таким образом, чтобы анод не попадал в область отрицательного свечения. С другой стороны, если придвинуть анод к краю темного пространства, то расстояние между катодом и анодом будет меньше величины свободного пробега электронов, и ионизации газа происходить не будет [189]. Скорость осаждения при данном варианте метода достаточно низкая (порядка 0,1 мкм/мин).

Разновидностью катодного распыления является высокочастотное распыление. Общая схема в целом аналогична схеме на рис. 8.7, *а*, только вместо постоянного электрического тока используется переменный высокочастотный ток — напряжение 0,3–2 кВ, частота 13–14 МГц. При этом в ряде случаев на анод подают дополнительный потенциал смещения $-0,1 \dots 0,5$ кВ, что позволяет уменьшить загрязнение наносимого на подложку материала газовыми примесями.

Для повышения производительности процесса используют более сложные схемы, в том числе четырехэлектродный метод и метод магнетронного распыления.

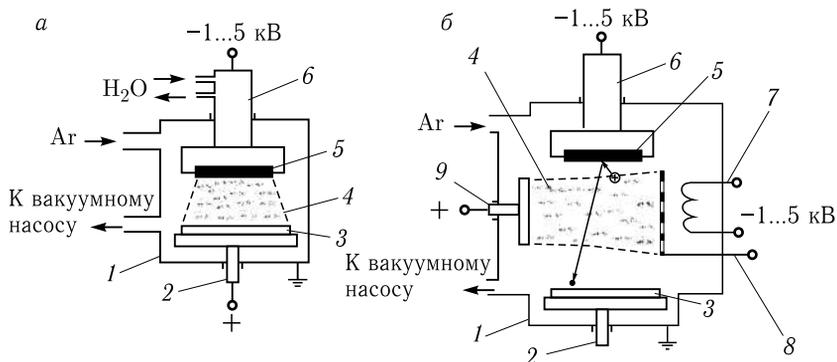


Рис. 8.7. Основные принципиальные схемы катодного распыления: *а*) двухэлектродный метод, *б*) четырехэлектродный метод, 1 — вакуумная камера, 2 — держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3 — подложка, 4 — зона плазмы тлеющего разряда, 5 — мишень (распыляемый материал), 6 — основной катод, 7 — тепловой катод, 8 — стабилизирующий электрод, 9 — анод

При четырехэлектродной схеме (рис. 8.7, б) напряжение разряда может быть более низким, а разрядный ток и напряжение на мишени регулируются независимо друг от друга. Разряд возникает за счет разности потенциалов между тепловым катодом и анодом, а распыление происходит при столкновении ионов газа с катодом-мишенью, на который подается отрицательный потенциал. Введение теплового катода, нагреваемого до температуры, обеспечивающей тепловую эмиссию электронов, позволяет существенно облегчить образование плазмы и проводить процесс при более высоком вакууме (0,1 Па), а следовательно, обеспечивать лучшую чистоту напыляемого материала. Скорость осаждения составляет порядка 1 мкм/мин. Недостатком этого варианта является заметный нагрев подложки, достигающий в ряде случаев 300–500 °С [160].

Катодное распыление используют в основном для получения слоев из металлических материалов. Для распыления керамических и других неэлектропроводных материалов используют один из вариантов катодного распыления — высокочастотное катодное распыление. В этом случае тлеющий разряд создается не постоянным потенциалом, а током высокой частоты.

В случае *магнетронного распыления* (рис. 8.8) для повышения производительности процесса на область разряда накладывают магнитное поле, которое концентрирует плазму на мишени-катоде. Силовые линии магнитного поля направлены от одного полюса постоянного магнита к другому. Траектории движения электронов располагаются между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля. В этих местах и локализуется интенсивное образование плазмы и протекание процессов распыления. За счет такой локализации появляется возможность распыления не только металлических, но и диэлектрических и полупроводниковых материалов. Метод магнетронного распыления поз-

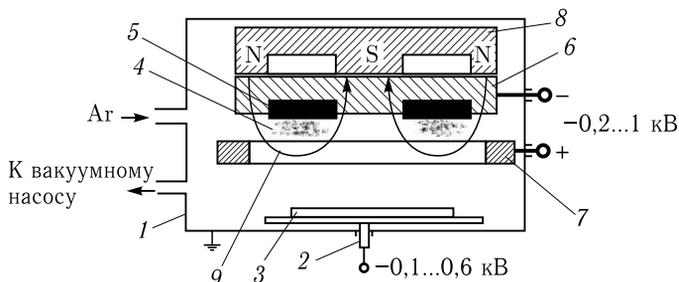


Рис. 8.8. Схема магнетронного распыления: 1 — вакуумная камера, 2 — держатель подложки (в двухэлектродном методе также является анодом), 3 — подложка, 4 — зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 5 — распыляемый материал, 6 — катод, 7 — анод кольцевой или рамочной формы, 8 — магнит, 9 — силовые линии магнитного поля

воляет снизить нагрев подложки до 100–250 °С [188–190] и обеспечить скорость осаждения до 1–2 мкм/мин.

Одним из перспективных направлений разработки наноматериалов с высокими механическими характеристиками явилось создание одномерных композитов. Сочетание высокопрочной основы (на примере молибденовых сплавов и мартенситно-старееющей стали) с наноструктурным поверхностным слоем, обладающим по сравнению с основой лучшими пластическими и/или прочностными характеристиками (Re, Mo–Re, Cu, Al, сталь X18H10T), позволило получить одномерные композиты с увеличенными на 28% значениями предела пропорциональности и на 85% — относительного сужения [32, 191, 192]. В ряде случаев удавалось получить композит, обладающий одновременно лучшими показателями как прочности, так и пластичности по сравнению со свойствами основы, что трудно достигнуть другими способами.

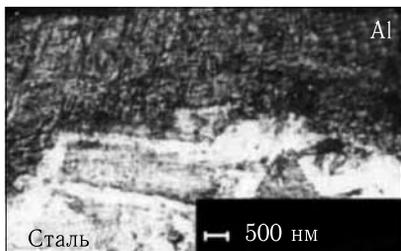


Рис. 8.9. Наноструктурное магнетронное покрытие из Al на высокопрочной мартенситно-старееющей стали 00H16K4M4T2Ю [192]

На рис. 8.9 показан пример алюминиевого наноструктурного покрытия, полученного на мартенситно-старееющей стали 00H16K4M4T2Ю с использованием метода магнетронного распыления. Покрyтия наносились при дистанции подложки от распыляемого материала ~ 70 мм по следующему технологическому режиму: ток разряда 5 А, напряжение разряда 480...500 В, давление аргона 0,4...0,5 Па, напряжение смещения, подаваемое на подложку, — 50 В [192].

На рис. 8.10 показан характер изменения относительного сужения в зависимости от толщины поверхностного слоя из алюминия и нержавеющей стали.

Нанесение магнетронных покрытий толщиной 0,3...2,5 мкм из сплава Mo-45,8Re-0,017C на электрополированные проволоки из технически чистого Mo $d = 0,2$ мм и из сплава молибдена Mo + 0,1HfC + 0,1HfN + 0,03C $d = 0,3$ мм с последующим отжигом

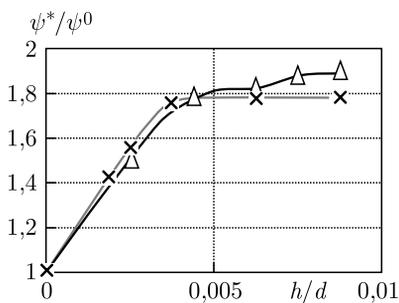


Рис. 8.10. Зависимость значения относительного сужения ψ^*/ψ^0 от соотношения компонентов в одномерном нанокompозите «наноструктурный слой на высокопрочной мартенситно-старееющей стали 00H16K4M4T2Ю» (d — диаметр основы, h — толщина наноструктурного слоя: × — слой из Al, Δ — слой из стали 12X18H10T [191, 192])

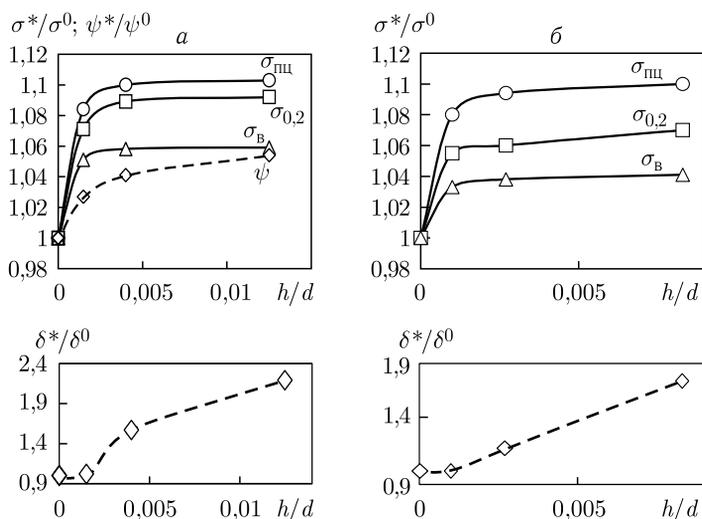


Рис. 8.11. Зависимость относительного изменения механических характеристик образцов σ^*/σ^0 , δ^*/δ^0 и ψ^*/ψ^0 («0» — без покрытия, «*» — с покрытием) от относительной толщины магнетронных покрытий h/d : а — Мо $d = 0,2$ мм с покрытием Мо-45,8Re-0,017, б — сплав Мо-0,1HfC-0,1HfN-0,03C $d = 0,3$ мм с покрытием Мо-45,8Re-0,017 [193]

в вакууме для улучшения адгезии покрытий и снятия возможных остаточных напряжений позволяло повысить значения предела пропорциональности $\sigma_{пц}$ — на 28 %, предела текучести $\sigma_{0,2}$ — на 11 %, предела прочности $\sigma_{в}$ — на 4–6 %, относительного удлинения δ — в 2 раза, относительного сужения ψ — на 50 % (рис. 8.11) [193]. Показано, что для материалов, находящихся в хрупком состоянии покрытие способно повысить сопротивляемость зарождению хрупкого разрушения. При этом в зоне зарождения хрупкой макротрещины скола в приповерхностном слое основы (рис. 8.12) покрытие на микроуровне способствует развитию вязкой составляющей разрушения и подавляет механизм хрупкого разрушения, а процессы образования и роста зародышевой микротрещины для образцов с покрытием происходят более равномерно.

Изучение особенностей структурных изменений в приповерхностных слоях молибдена толщиной 3–4 мкм с магнетронным покрытием Мо-45,8Re-0,017 на разных стадиях деформации с помощью метода скользящего пучка рентгеновских лучей [194] показало, что при статическом растяжении покрытие или модифицированный слой, более прочный по сравнению с материалом основы, оказывает влияние на субзернистую структуру, угол разориентировки блоков и плотность дислокаций. При этом на участке макроупругого деформирования подавляются в основном протекающие в приповерхностной зоне процессы

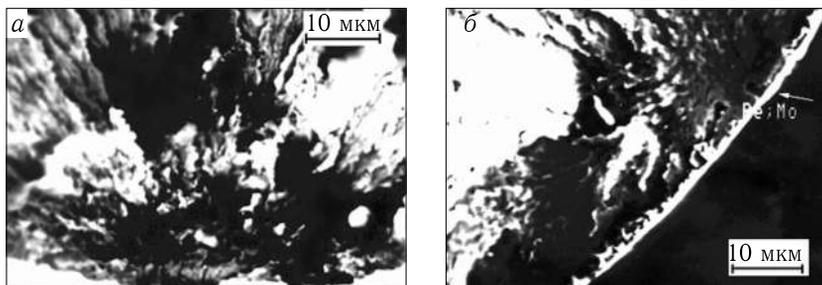


Рис. 8.12. Вид поверхностей разрушения проволочных образцов из сплава Mo-0,1NiC-0,1NiN-0,03C $d = 0,3$ мм (отжиг 850°C), соответствующих местам образования зародышевых микротрещин (показаны стрелками): *a* — для образцов без покрытия, *б* — для образцов с покрытием из сплава Mo-45,8Re-0,017C $h = 2,5$ мкм

измельчения субзеренной структуры и роста плотности дислокаций в малоугловых границах, а на этапе макропластического деформирования — роста плотности дислокаций в зернах приповерхностного слоя.

Магнетронное покрытие из тантала может существенно повысить биосовместимость и ряд других важных эксплуатационных свойств биомедицинских изделий из сплава с памятью формы TiNi «нитинол». Такие покрытия с использованием модернизированной установки ННВ-6.6-И1, оснащенной планарным магнетроном постоянного тока и ионным источником, наносили на проволочные образцы из нитинола диаметром 760 мкм после их механической и ионно-лучевой обработки [195]. Покрытие имело очень хорошую адгезию. Как до, так и после разрушения образцов отслаивания поверхностного слоя обнаружено не было (рис. 8.13). Создание модифицированного поверхностного слоя приводило к одновременному повышению прочностных характеристик (предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела фазовой текучести $\sigma_{фт}$ на 6...10%, предела прочности σ_b на 1...3% и показателя пластичности (относительное сужение ψ) на 7...12% [195]. При этом за счет изменения технологического режима имеется возможность улучшать характеристики прочности или пластичности.

Формирование магнетронных наноструктурных покрытий имеет большие перспективы применения для повышения триботехнических свойств материалов. Наноструктурные многослойные пленки сложного состава на основе кубического VN, C_3N_4 , TiC, TiN, Ti(Al,N), обладающие очень высокой или ультравысокой (до 70 ГПа) твердостью, хорошо зарекомендовали себя при трении скольжения, в том числе ряд пленок — в условиях ударного износа [8, 196]. О разработке сверхтвердых нитридных пленок с наноструктурой сообщается также в [2, 3, 11]. Отмечаются хорошие триботехнические свойства пленок с аморфной и наноструктурой из углерода и нитрида углерода [197], а также из TiC, TiN и TiCN [198]. В качестве самосмазывающихся покрытий

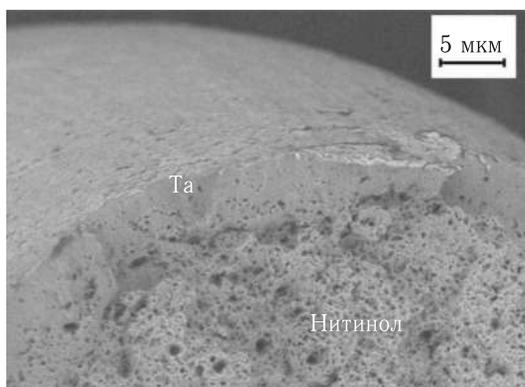


Рис. 8.13. Вид поверхности разрушения нитинола с магнетронным покрытием из Ta [195]

для космической техники предлагаются многофазные наноструктурные покрытия на основе TiB_2-MoS_2 с твердостью 20 ГПа и коэффициентом трения скольжения по стали 0,05 [8].

Задача повышения износостойкости металло-полимерных пар трения путем модификации поверхности является актуальной, так как около 90% случаев выхода из строя деталей машин при эксплуатации вызвано повреждением их поверхности в результате развития процессов изнашивания и усталости. В качестве одного из путей решения этой задачи было предложено наносить на рабочую поверхность металлической компоненты нанокompозитные покрытия на основе смешанных нитридов титана, алюминия, железа, хрома, никеля [199–201]. Было показано, что нанесение магнетронных покрытий Fe–Cr–Ni–Ti–N и Ti–Al–N на сталь 38ХНЗМФА в условиях бомбардировки ионами газов при приложении потенциала смещения к подложкам в пределах от –50 до –150 В или в импульсном режиме в частотном диапазоне 35–50 кГц существенно улучшает триботехнические свойства данной стали при работе в паре трения с полиамидом ПА-66. Износостойкость, в частности, возрастает в 3...3,7 раза в зависимости от материала покрытия и режима нанесения [201]. Основной причиной повышения износостойкости в данном случае является относительно низкий уровень контактных и тепловых нагрузок при трении пары «покрытие — полиамид» и более высокая по сравнению со сталью стойкость покрытия к трещинообразованию.

Тонкие пленки могут обладать высоким отношением поверхности к объему благодаря как своей микропористости, так и нанометровому размеру кристаллитов, из которых они состоят [202]. В тонких пленках также могут наблюдаться магнитное взаимодействие, повышенная химическая реактивность или каталитическая активность. Применение метода радиочастотного напыления позволяет наносить

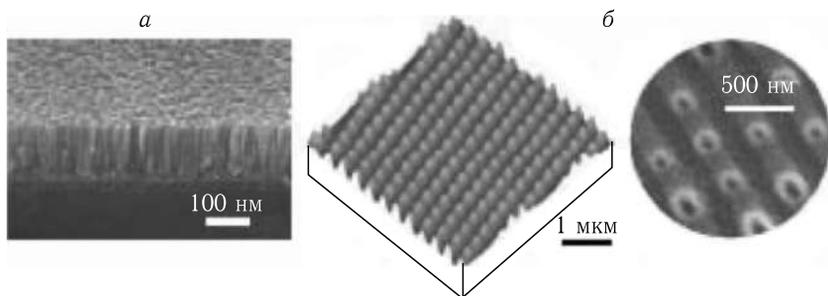


Рис. 8.14. Типичная структура тонкой пленки феррошпинели, полученной радиочастотным напылением на керамическую мишень (а) и наностройство на основе такой пленки (б) — двоичная единица (бит), записанная лазером на тонкой ферритовой пленке [205]

покрытия на керамические мишени и получать неравновесные фазы, обычно достигаемые только при очень высокой температуре. Так же можно получать метастабильные и нанокомпозитные металл-оксидные и оксид-оксидные тонкие пленки [203, 204]. Авторы [205] получали тонкие (200–700 нм) наноструктурные оксидные пленки (рис. 8.14) со структурами шпинели, делафоссита, вюстита и вурцита, которые являются перспективными для применения в таких областях, как хранение оптической информации, прозрачные проводящие оксиды, пространственные носители и химические сенсоры.

Осаждение на поверхность отдельных наночастиц и их кластеров представляет большой интерес для нанофотоники, наноэлектроники и биотехнологии, создания прецизионных катализаторов, газовых сенсоров, биосенсоров. Использование планарных магнетронных распылительных систем позволяет реализовать эти возможности [206–209]. Так, этот метод использовали для осаждения частиц серебра на графене [209]. При этом в планарной магнетронной распылительной системе ионы аргона бомбардируют поверхность катода-мишени, атомы металла покидают поверхность катода, рассеиваются на буферном газе-носителе. Если давление металлического газа выше давления насыщения, в газе образуются зародыши металлических частиц. Процесс образования кластеров возможен вблизи катода, в ограниченной области плазменного тора, в области относительно плотной плазмы. Зародыши металлических частиц растут и в процессе дрейфа в буферном газе — аргоне. Диапазон давлений, обеспечивающий стабильную работу магнетрона для генерации частиц, имеет пределы от 10^{-1} до $3 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст., а оптимальные токи и напряжение для магнетрона — 2 А и 400 В соответственно [209]. В результате в течение 1 с удавалось осадить на графен наночастицы серебра с максимальным размером 3–4 нм и равномерным распределением по поверхности (рис. 8.15). При увеличении времени осаждения можно

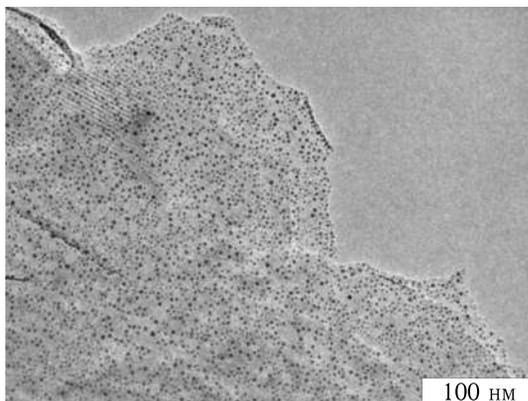


Рис. 8.15. Изображение наночастиц серебра, осажденных на графен в течение одной секунды [209]

получать наночастицы бóльших размеров, кластеры из наночастиц и нанопленки [209].

Ионно-лучевые методы. Данная группа методов получила развитие относительно недавно и основана на использовании концентрированных поток ионов. Ионно-лучевая технология с полным правом относится к так называемым «высоким технологиям».

Ионно-лучевое распыление фактически представляет собой усовершенствованный вариант методов катодного и магнетронного распыления. Главное отличие метода в том, что ионы инертного газа подаются к распыляемому материалу (мишени) из отдельно расположенного независимого ионного источника в виде концентрированного потока с энергией 1–10 кэВ [164, 170, 172] (рис. 8.16). Процесс ведут в вакууме $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. Поскольку образование ионного луча не связано с распыляемым материалом, то возможна реализация распыления как металлических, так и диэлектрических материалов (при использовании устройства, компенсирующего накопление положительного потенциала на поверхности мишени). Распыляемый ионами материал мишени может также ионизироваться и дополнительно ускоряться при приложении к подложке дополнительного потенциала смещения. Концентрация плазмы разряда внутри источника ионов позволяет избежать сильного разогрева материала подложки. Недостатком метода ионно-лучевого распыления является сложность точного соблюдения химического состава осаждаемого покрытия. Это связано с тем, что при столкновении ионов с поверхностью мишени в ней протекает комплекс сложных процессов (в том числе преимущественное распыление, перемешивание, радиационно-стимулируемые диффузия и сегрегация, адсорбция Гиббса), которые могут изменять химический состав верхнего слоя мишени и напыляемого материала [103, 109]. Метод ионно-лучевого

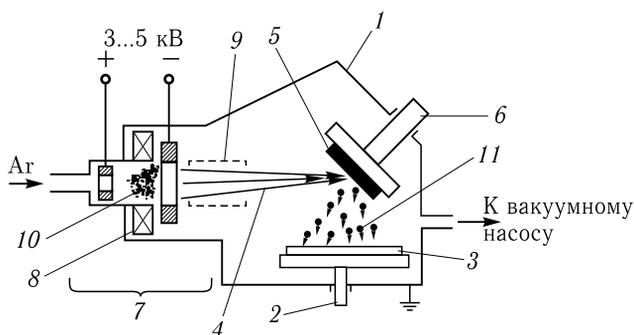


Рис. 8.16. Схема ионно-лучевого распыления: 1 — вакуумная камера, 2 — держатель подложки, 3 — подложка, 4 — концентрированный поток ионов, 5 — распыляемый материал, 6 — держатель мишени, 7 — ионно-лучевой источник, 8 — магнитная система концентрации плазмы тлеющего разряда, 9 — устройство фокусировки ионного луча, 10 — зона концентрации плазмы тлеющего разряда, 11 — поток частиц осаждающегося на подложку материала

распыления нашел применение, в частности, для получения многослойных слоистых структур для нанoeлектроники с толщиной слоев 1–10 нм [170].

Ионное плакирование (осаждение). Этот метод представляет собой дальнейшее развитие метода термического напыления. Часть паровой фазы материала, получаемая с помощью термического испарения, ионизируется и переходит в состояние плазмы за счет возбуждения между испарителем и подложкой (покрываемым изделием) тлеющего разряда (рис. 8.17). Заряженные частицы под действием электромагнитного поля ускоряются и с достаточно высокой энергией (обычно 0,5–1,2 кэВ) подлетают к подложке. В результате между частицами материала и подложкой создается более прочное соединение, а формирующееся покрытие обладает хорошей адгезией и высокой плотностью. Процесс

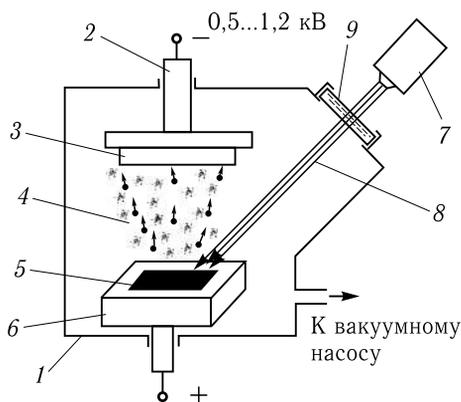


Рис. 8.17. Схема метода ионного плакирования: 1 — вакуумная камера, 2 — держатель подложки — катод, 3 — подложка, 4 — зона плазмы тлеющего разряда, 5 — испаряемый материал, 6 — испаритель — анод, 7 — лазер и устройства фокусировки и управления лазерным лучом, 8 — лазерное излучение, 9 — прозрачное для лазерного излучения окно

ведут при остаточном давлении 0,1–1 Па, что обеспечивает сохранение скорости полета к подложке ионизированных частиц при возможном их переходе в неионизированное состояние. К достоинствам метода относятся также сравнительно низкая температура нагрева подложки и простота реализации. Однако эффект рассеяния и одновременное осаждение ионизированных и неионизированных частиц не всегда позволяют обеспечить хорошую равномерность и однородность покрытий [94]. Подложка должна быть электропроводной. Для испарения материала может применяться любой метод термического испарения, однако наиболее перспективным обычно считается использование лазерного излучения [163, 169]. В последнем случае достаточно легко можно реализовать получение покрытий, состоящих из нескольких нанослоев различных материалов.

Ионная имплантация. Метод основан на внедрении ионов высоких энергий в поверхность материала. Процесс проводят в вакууме порядка $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па с помощью ионно-лучевых ускорителей (имплантеров). Эти установки (рис. 8.18) включают один или несколько ионных источников, в которых происходит перевод материала в ионизированное состояние плазмы. Имплантируемые ионы могут создаваться электродуговым методом, методами термического испарения (в том числе лазерного испарения), совмещенными с тлеющим разрядом и т. п. Образовавшиеся ионы поступают в систему анализа и сепарации, где от основного пучка отделяются ионы нежелательных примесей. После сепарации пучок ионов с помощью фокусирующих линз концентрируется в луч, который попадает в ускоритель, где ионы разгоняются до высоких энергий в электрическом поле. Для дальнейшей стабилизации ионного луча и осуществления его сканирования служит система электрических линз и отклоняющих пластин.

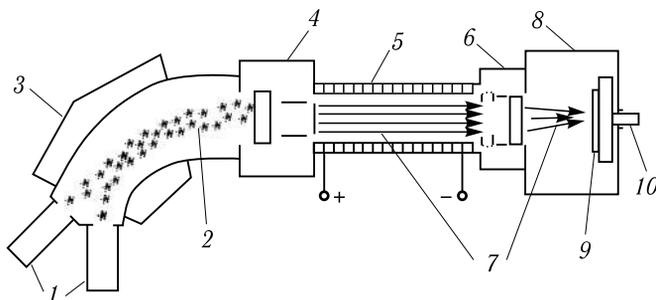


Рис. 8.18. Схема метода ионной имплантации: 1 — источники ионов, 2 — поток ионов, 3 — система анализа и сепарации ионов, 4 — система фокусировки, 5 — ускоритель ионов, 6 — система стабилизации и сканирования ионного луча, 7 — ионный луч, 8 — вакуумная камера, 9 — модифицируемый материал, 10 — держатель модифицируемого материала (образцов)

Попадая на модифицируемый материал, ионы внедряются в него на глубину 5–500 нм в зависимости от их энергии. Условно выделяют низкоэнергетическую ионную имплантацию с энергией ионов 2–10 кэВ и высокоэнергетическую имплантацию с энергией ионов 10–400 кэВ. В зависимости от конструкции имплантера, диаметр пятна ионного луча на поверхности обрабатываемого материала может составлять от 10 до 200 мм, а значение среднего ионного тока 1–20 мА [162–166]. Величина дозы ионного облучения обычно составляет 10^{14} – 10^{18} см⁻².

При взаимодействии бомбардирующих ионов с поверхностными слоями модифицируемого материала протекает комплекс процессов [163, 166, 169]. Кроме собственно имплантации (проникновения) ионов в поверхность материала протекают, в частности, такие процессы, как: распыление поверхности, развитие каскадов столкновений, каскадное (баллистическое) перемешивание атомов материала в поверхностном слое, радиационно-стимулированная диффузия, образование метастабильных фаз, радиационно-стимулированная сегрегация (перераспределение атомов материала в поверхностном слое), преимущественное распыление, адсорбция Гиббса (изменение состава поверхности за счет уменьшения свободной энергии), разогрев и др. Соотношение между этими процессами зависит от природы имплантируемых ионов, модифицируемого материала и технологического режима обработки.

Основными достоинствами ионной имплантации как метода создания модифицированных поверхностных нанослоев являются [163]: возможность получать практически любые сочетания материалов в поверхностном нанослое, независимость от пределов растворимости компонентов в твердой фазе (т. е. можно получать такие сплавы, которые невозможны в обычных условиях из-за термодинамических ограничений), низкие температуры модифицируемого материала и отсутствие заметных изменений размеров, структуры и свойств основного материала, отсутствие явной границы раздела, отсутствие проблемы адгезии, контролируемость глубины обработки, хорошая воспроизводимость и стабильность процесса, высокая чистота процесса в вакууме, возможность за счет высокоточного сканирования ионного луча по обрабатываемой поверхности создавать сложные поверхностные наноструктуры, возможность одновременной или последовательной имплантации ионов различных материалов.

К недостаткам метода относятся: возможность обработки поверхностей материалов только в зоне прямого действия ионного луча, малая глубина проникновения ионов в материал (особенно при низких энергиях), протекание процессов распыления поверхности, высокая стоимость и сложность оборудования и обработки, сложность, недостаточная изученность и трудность контролирования всего комплекса протекающих при ионной имплантации процессов.

Ионно-лучевое перемешивание. В данном методе ионному облучению подвергается композиция из материала с уже нанесенным поверхностным слоем. Бомбардирующие поверхность ионы инертного газа

выбивают поверхностные атомы материала слоя и основы из их равновесных положений, вызывая каскады атомных столкновений [163, 169]. В результате граница между поверхностным слоем и основой размывается и происходит перемешивание. Этот метод позволяет преодолеть такие недостатки ионной имплантации, как ограничение максимальной концентрации легирующего элемента эффектом распыления, возможность снижения энергии ионов, времени и доз ионного облучения. Процесс ведут в вакууме $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. В качестве инертного газа используют чаще всего аргон или ксенон. Использование ионов с более высокими атомными номерами приводит к повышению эффективности процессов перемешивания [163].

Ионно-атомное осаждение. Этот метод по-существу является дальнейшим развитием метода ионно-лучевого перемешивания и заключается в проведении процесса ионного облучения одновременно с осаждением покрытия на подложку, например с применением ионного плакирования [169, 170]. Метод позволяет получать нанокomпозиции «покрытие–переходный слой–подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающихся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям [215, 216]. Режим осаждения с сопутствующим облучением (температура облучения, энергия ионов, интенсивности потоков ионов и атомов) обычно задается так, чтобы процесс каскадного перемешивания в растущем слое доминировал над радиационно-стимулированной диффузией, и на границе покрытия и подложки возникали непрерывные ряды твердых растворов [211, 212, 215, 216].

Примеры использования ионно-лучевых методов для создания наноструктурных слоев с повышенными характеристиками. Как уже указывалось ранее, модифицирование поверхности позволяет существенно улучшить комплекс механических характеристик металлических материалов. В работах [210–213] обнаружили, что нанесение ренийевых и медных наноструктурных покрытий путем вакуумного напыления (электронно-лучевое испарение) с одновременным облучением ионами аргона (вариант метода ионно-лучевого перемешивания) способно существенно улучшить механические характеристики Mo и сплавов на его основе. Толщина медных покрытий составляла 0,2...5,1 мкм, толщина ренийевых покрытий 0,4...4,2 мкм. Покрытия из Re отличались от материала основы лучшими прочностными показателями, а покрытия из Cu — большей пластичностью, но существенно меньшей прочностью. На границе покрытия и подложки возникали непрерывные ряды твердых растворов в слоях толщиной 2–3 нм. Наличие такого переходного слоя обеспечивало покрытиям очень хорошую адгезию. Без ионного облучения получение адгезии в системе Cu–Mo практически невозможно. Была показана возможность путем нанесения наноструктурных покрытий из Re и Cu увеличения: предела пропорциональности — на 28 %, предела текучести — на 12 %, предела прочности — на 8 %, относительного удлинения — на 19 %, относи-

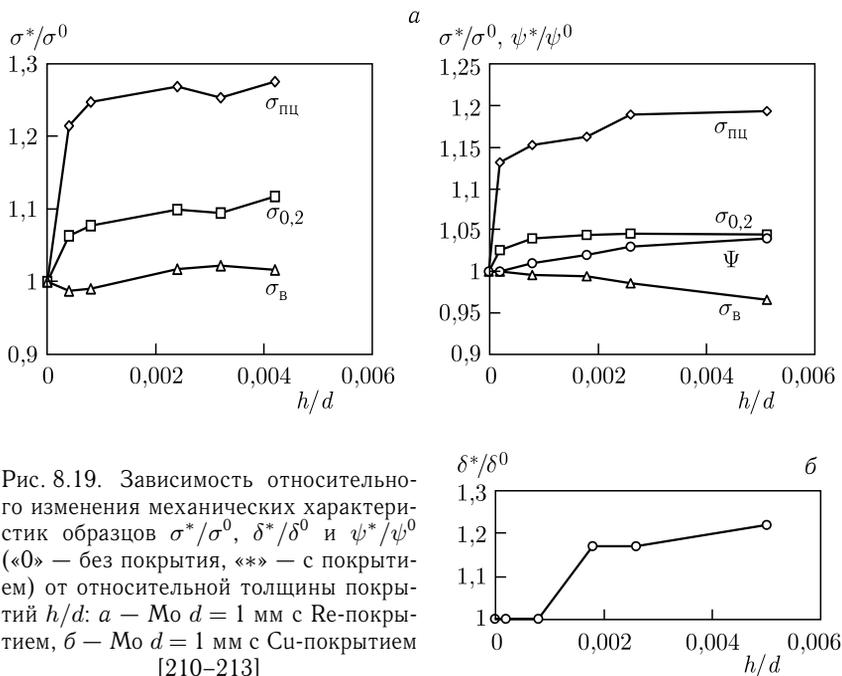


Рис. 8.19. Зависимость относительного изменения механических характеристик образцов σ^*/σ^0 , δ^*/δ^0 и ψ^*/ψ^0 («0» — без покрытия, «*» — с покрытием) от относительной толщины покрытий h/d : а — Mo $d = 1$ мм с Re-покрытием, б — Mo $d = 1$ мм с Cu-покрытием [210–213]

тельного сужения — на 85 % (рис. 8.19). Подтверждено, что процессы структурных изменений в приповерхностных наноструктурных слоях при деформации исследованных металлических материалов протекают с опережением по сравнению с внутренними объемами, и установлено, что такое различие сохраняется и при значительных пластических деформациях материала вплоть до разрушения. При этом с ростом толщины модифицированного слоя изменения структуры и разрушение приповерхностных слоев протекают менее однородно и в более равновесных условиях, чем во внутренних слоях. Наличие на поверхности модифицированного наноструктурного слоя оказывает воздействие на протекание структурных изменений в приповерхностных слоях сплавов Mo в ходе деформирования, в частности, их темпы снижаются, а структура поверхности разрушения формируется менее упорядоченной и, как правило, более однородно. При наличии на поверхности модифицированного наноструктурного слоя разрушение приповерхностных слоев исследованных материалов протекает в более неравновесных термодинамических условиях. Термодинамические условия формирования поверхности разрушения в приповерхностных слоях образцов с покрытием приближаются к таковым для внутренних слоев.

Обработка пучками ионных комплексов AlB_x^+ и CgB_x^+ с энергией до 100 кэВ поверхностного слоя образцов высокопрочных сталей 38ХНЗМФА, 30ХГСН2А, 13Х15Н4АМЗ (ВНС-5) и Н17К12М5Т

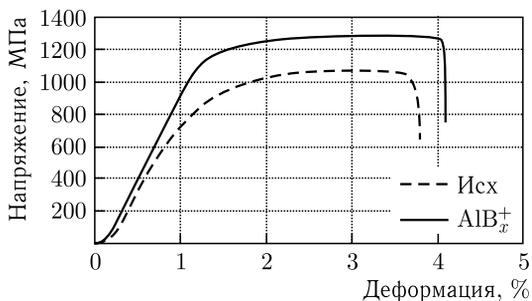


Рис. 8.20. Кривые «напряжение растяжения — относительное удлинение» для исходных образцов стали ЭП845 и облученных пучком ионных комплексов AlB_x^+ с энергией 80 кэВ с последующей выдержкой в вакуумной камере при $T = 200^\circ\text{C}$ [214]

(ЭП845) в комбинации с последующей термообработкой может приводить к увеличению микротвердости (в $\approx 1,5$ –2 раза), износостойкости (в ≈ 2 –2,5 раза), предела выносливости (на ≈ 20 –30 %) и усталостной долговечности (в ≈ 2 –40 раз), прочности и пластичности (рис. 8.20) [214]. При отжиге и после имплантации композиций ионов происходит выделение и укрупнение новых мелкодисперсных упрочняющих фаз и растворение исходных. При этом значительно изменяются плотность дефектов кристаллической решетки и их распределение, азимутальная разориентировка кристаллов, происходит фрагментация зерен основной фазы. При достижении дозы облучения значений 60–100 мКл/см² степень изменения структурно-фазовых характеристик в исследуемых сталях становится настолько значительной, что релаксирует путем наноструктурирования поверхностного слоя (рис. 8.21) [215].

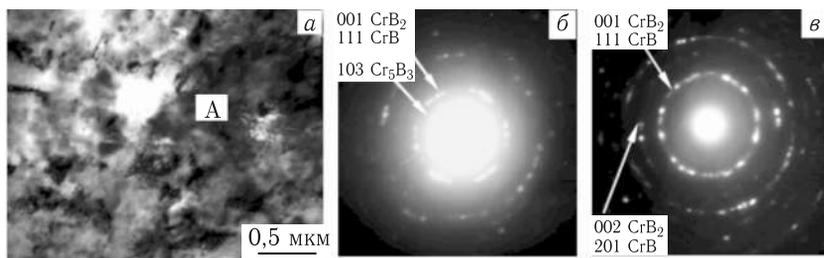


Рис. 8.21. Электронно-микроскопическое изображение поверхности стали 38ХНЗМФА, имплантированной ионными комплексами CrB_x^+ (а), микродифракционные картины (б) и (в) вблизи участка А, демонстрирующие наноструктурное состояние поверхностного слоя стали и наличие в нем фаз CrB , CrB_2 , Cr_5B_3 [214]

Нанотехнологии на основе метода ионно-атомного осаждения позволяют получать для электронных и оптических изделий наноконпозиции «покрытие — переходный слой — подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающиеся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям, например пленки золота на кремниевых подложках со структурой поверхности

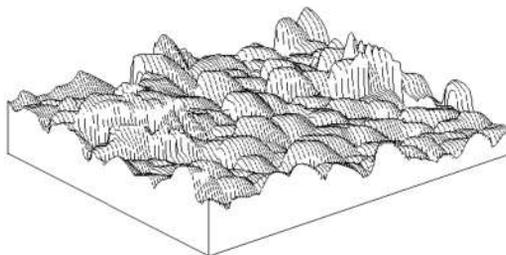


Рис. 8.22. Трехмерное изображение участка поверхности покрытия из золота на кремниевой подложке размером $3600 \times 3600 \text{ \AA}$, полученного методом ионно-атомного осаждения [216]

в виде набора атомно-гладких сфероидальных сегментов (рис. 8.22) [215, 216]. Наноконкомпозиты оптического и электронно-оптического назначения в виде тонких нанокристаллических пленок Au, Pt и Pd на пластинах кремния, покрытых с обеих сторон оксидом кремния, получали с помощью технологий вакуумного термического напыления и управляемой рекристаллизации под действием фотонного облучения [217]. Также были разработаны фотонно активируемые двухмерные наногетероструктуры Pt (25 нм)–Ni (20 нм)–(111)Si (0,38 мкм)–Ni (20 нм)–Pt (25 нм) [218].

8.1.2. Лазерная группа методов. Наноструктурное состояние при данных методах достигается в тонких поверхностных слоях металлических материалов или изделий, полученных по традиционным технологиям, путем взаимодействия вещества с лазерным излучением высокой плотности [166, 172, 177]. Используется импульсное лазерное излучение с плотностью энергии $10^3 \dots 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ и временем импульса $10^{-2} \dots 10^{-9} \text{ с}$. В ряде случаев применяется и непрерывное излучение CO_2 -лазеров с плотностью энергии $10^5 \dots 10^7 \text{ Вт/см}^2$ со скоростями сканирования луча, обеспечивающими время взаимодействия материала с излучением $10^{-3} \dots 10^{-8} \text{ с}$. Под действием лазерного облучения поверхностный слой материала толщиной $0,1 \dots 100 \text{ мкм}$ очень быстро расплавляется и затем затвердевает с высокими скоростями охлаждения. При этом основная масса металлического материала вследствие кратковременности термического воздействия не нагревается и обеспечивает высокие скорости теплоотвода. Высокие скорости охлаждения позволяют достигать получения нанокристаллической или даже аморфной структуры. В последнем случае нанокристаллическое состояние получают с помощью проведения дополнительной контролируемой кристаллизации при термообработке.

Лазерное легирование, или лазерная имплантация, связана с дополнительным введением в оплаваемый поверхностный слой легирующих веществ. Такое введение может проводиться как за счет предварительного нанесения тонкой пленки легирующего вещества на поверхность

обрабатываемого материала, так и за счет инъекции частиц порошка (в том числе наночастиц) в струе газа в зону воздействия лазерного излучения. При этом легирование может преследовать две основные цели: 1) создание на поверхности модифицированного слоя с химическим составом и, следовательно, свойствами, отличающимися от основного материала; 2) облегчение формирования наноструктурного или аморфного состояния при затвердевании оплавленного поверхностного слоя.

Лазерные покрытия на основе тугоплавких соединений. Пленки тугоплавких соединений — карбидов, боридов, силицидов — эффективны для защиты металлов от износа и окисления при высоких температурах. Основные требования, предъявляемые к таким пленкам, включают высокую твердость, износостойкость и прочность адгезии к подложке. Достижению высоких показателей механических свойств способствует наноструктурированность пленок [219]. Причиной повышенной твердости нанокристаллических пленок является высокое напряжение течения из-за низкой дислокационной активности и блокировки перемещения дислокаций. Износостойкость обеспечивается сочетанием твердости и трещиностойкости материала пленки [220]. Повышенное сопротивление разрушению в нанокристаллических материалах обусловлено локализацией нанотрещин на границах зерен и блокировкой распространения микротрещин границей пленка/подложка. Пластификация материала за счет облегченного межкристаллитного проскальзывания в наноструктурированных материалах также способствует повышению трещиностойкости

Одним из наиболее перспективных методов синтеза наноструктурированных пленок является импульсное лазерное осаждение [221]. Метод характеризуется следующими особенностями. Высокая энергия частиц может приводить к повышенной прочности адгезии пленки к подложке. Нет необходимости в предварительном подогреве подложки, поэтому метод применим для нанесения покрытий на любые материалы, в том числе и с регулируемой шероховатостью поверхности. Метод обеспечивает возможность формирования тонких, субмикронной толщины пленок, в том числе многослойных. Лазерная абляция позволяет сохранить стехиометрию исходных соединений.

В работах [222–231] исследованы структура и механические свойства пленок тугоплавких карбидов: TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC; боридов: ZrB₂, RuB₂ + Ru₂B₃, ReB₂, дисилицида молибдена MoSi₂, а также апатитов (гидроксиапатит, фторгидроксиапатит, карбонатгидроксиапатит). Последние перспективны для использования в качестве биоактивных покрытий на титановых имплантатах [232]. Пленки наносили на подложки: титан, тантал, кремний, кварцевое стекло при разных температурах их подогрева. Исходные мишени в виде керамических таблеток готовили горячим прессованием порошков карбидов, боридов, дисилицида молибдена или одноосным прессованием с последующим спеканием керамики из порошков апатитов.

Использовали фемтосекундный лазер Nd:стекло (длина волны излучения $\lambda = 527$ нм, флюэнс $E = (2,5-3) \cdot 10^4$ Дж/м², частота 10 Гц, длительность импульса 250 фс, угол наклона 45°, площадь пятна 0,1 мм²) или наносекундный лазер Nd:YAG (длительность импульса 10 нс, флюэнс до $12,3 \cdot 10^4$ Дж/м²). Морфологию и микроструктуру пленок исследовали методом СЭМ, фазовый состав определяли рентгеновским дифракционным методом, толщину пленок измеряли на поперечных шлифах по данным СЭМ либо по результатам измерений упругого импеданса. Проводили локальный рентгеновский микроанализ химического состава как с поверхности, так и сканированием по сечению поперечного шлифа. Для исследования тонкой структуры и текстуры пленок применяли уникальный метод энерго-дисперсионной рентгеновской дифракции [233]. Метод основан на использовании «белого» излучения от W-антикатада и съемке дифрактограммы не сканированием по углам отражения с помощью гониометра, а фиксированным твердотельным энерго-дисперсионным детектором. В результате (после вычета спектрального вклада от флуоресценции) получают дифрактограмму, представляющую собой набор дифракционных максимумов в функции момента $q = KE \sin \theta$, где K — некоторый коэффициент, E — энергия фотонов, соответствующая дифракционному максимуму, θ — половина угла отражения (фиксированная величина, например равная 6,3°). Детально метод описан в [234]. Он позволяет проводить анализ текстуры, используя методику «rocking curve» — съемки дифрактограмм при варьируемых значениях θ , а также оценивать размер областей когерентного рассеяния (ОКР) по методу Лауэ, аналогичному методу Шеррера в традиционной рентгеновской дифрактометрии.

Существенную проблему представляет собой определение истинной твердости пленок. Как известно, значения твердости масштабны и зависят от нагрузки: измеряемые значения твердости снижаются с увеличением нагрузки на индентер. В общем случае эта зависимость описывается степенной функцией (закон Майера), и истинная твердость может быть определена экстраполяцией экспериментальных данных на асимптотическое ее значение при больших нагрузках [234, 235]. Поэтому результаты измерения твердости при одной произвольной нагрузке не имеют физического смысла. Это относится и к результатам измерения твердости наноиндентированием. Для определения истинной твердости пленок часто необходимы нагрузки, при которых индентер начинает проникать в подложку, и измеряемые значения соответствуют твердости композиционной системы пленка/подложка. Для выделения твердости пленки из измеряемых значений применяют подходы, основанные на различных моделях. При определенных условиях индентирования надежных и воспроизводимых результатов позволяет достичь простая модель, основанная на правиле аддитивности по площадям поверхности отпечатка индентера в пленке и подложке [235]. Модель, скорректированная на масштабный эффект индентирования, была неоднократно успешно применена к различным материалам с получением

достоверных значений их твердости [236]. Истинная твердость пленки (H_{f0}) оценивается по результатам измерений микротвердости композиционной системы пленка/подложка (H_c) и, отдельно, подложки (H_s), выполненных в некотором интервале нагрузок на индентер, с получением различных геометрических параметров отпечатка. Для расчетов используют следующие соотношения:

$$H_c = B_c/D,$$

$$B_c = B_s + 2ct(H_{f0} - H_{s0}),$$

где B_c пропорциональна тангенсу угла наклона зависимости твердости композиционной системы от $1/D$, D — диагональ отпечатка, B_s — величина, пропорциональная тангенсу угла наклона зависимости твердости подложки от $1/D$, определенная по испытаниям подложки без пленки, c — коэффициент, равный 0,5 для системы твердая хрупкая пленка на менее твердой пластичной подложке, t — толщина пленки, H_{s0} — истинная твердость подложки, оцениваемая экстраполяцией измеряемых значений твердости при больших нагрузках. На рис. 8.23 в качестве примера показана зависимость твердости композиционной системы от $1/D$ для пленок карбонат-содержащего гидроксиапатита. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются уравнением линейной регрессии.

СЭМ-исследования и данные энергодисперсионной рентгеновской дифракции показали, что все пленки — нанокристаллические, с размером зерна порядка десятков нанометров. На пленках имеются отдельные капли размером до сотен нанометров, появляющиеся вследствие экспульсии материала мишени. На рис. 8.24 показана зависимость ис-

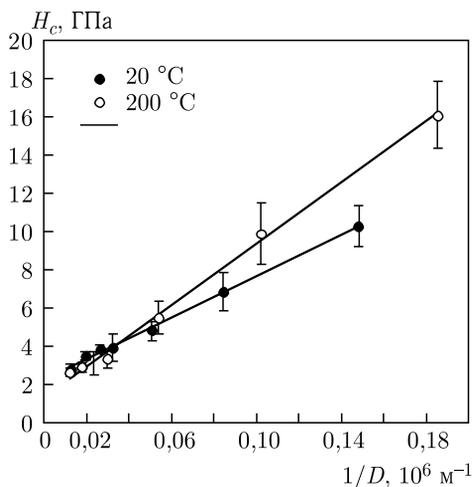


Рис. 8.23. Соотношение между H_c и $1/D$ при индентировании карбонатгидроксиапатитовой пленки на титане

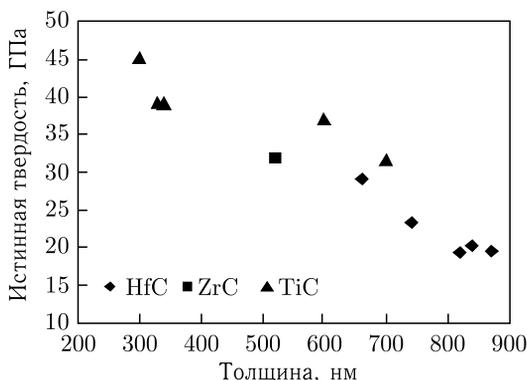


Рис. 8.24. Соотношение между истинной твердостью пленок карбидов и толщиной пленок

тинной твердости пленок карбидов титана, циркония и гафния, нанесенных на подложку Si (111) при комнатной температуре с использованием Nd:YAG лазера при флюэнсах от $4 \cdot 10^4$ до $12,5 \cdot 10^4$ Дж/м², от толщины пленок. Толщина пленок повышалась, а твердость — снижалась с увеличением флюэнса. Таким образом, существует размерный эффект, возможно, подобный эффекту влияния толщины волокон и нитевидных кристаллов на их прочность [237]. Объем деформируемого материала мал и содержит пониженное количество дислокаций, в результате чего прочность (предел текучести) приближается к теоретическому пределу для совершенного кристалла. В процессе индентирования может происходить интенсивное деформационное упрочнение в результате торможения перемещения дислокаций границей раздела пленка/подложка, что приводит к возникновению полей внутренних напряжений, препятствующих дальнейшему перемещению дислокаций и к возможному торможению распространения трещин. Разветвленная сеть границ между нанозернами в структуре покрытия также затрудняет перемещение дислокаций. Максимальные значения твердости пленок существенно превышали значения твердости монолитной керамики (последние согласуются с данными, приведенными в [238]):

Материал	TiC	ZrC	HfC
Твердость пленки, ГПа	46	34	29
Твердость керамики, ГПа	30	24	21

При нанесении пленок карбидов на титан может происходить взаимная диффузия. Данные по твердости пленок, осажденных на титане ВТ1-00 с помощью фемтосекундного лазера Nd:стекло, приведены в табл. 8.2. Твердость пленок в основном ниже твердости соответствующих монолитных керамических материалов. Локальный элементный анализ показал диффузию углерода из пленки в титан, особенно значительную в случае карбида титана. По-видимому, это связано с тем,

что энергия активации самодиффузии в TiC (399 кДж/моль) ниже ее значения для других карбидов (473, 545 и 497 кДж/моль для ZrC, HfC и TaC соответственно) [238]. Отклонения от стехиометрии в сторону уменьшения концентрации углерода, как известно, снижают твердость карбидов переходных металлов группы IVb Периодической системы [238]. Твердость снижается с повышением температуры осаждения вследствие интенсификации диффузионных процессов. С повышением молекулярной массы карбидов твердость снижается, что согласуется с уравнением Новотны для карбидов со структурным типом $Fm\bar{3}m$: $H = k(T_m - T)/MV^{2/3}$, где k — коэффициент, T_m — температура плавления, M — молекулярная масса, V — молекулярный объем [239].

Таблица 8.2. Твердость пленок карбидов на титане (толщина пленок 200–600 нм)

Карбид	Твердость пленки, ГПа (температура нанесения 20 °С)	Твердость пленки, ГПа (температура нанесения 500 °С)	Твердость монолитной керамики, ГПа
TiC	24 ± 2	23 ± 2	30
ZrC	20 ± 3	17 ± 2	20–22
HfC	18 ± 1	18 ± 2	18–20
TaC	19 ± 3	14 ± 1	14

К сверхтвердым материалам относят материалы, имеющие микротвердость по Виккерсу выше 40 ГПа. Наиболее твердыми материалами являются алмаз (70–100 ГПа), кубический нитрид бора (45–50 ГПа). К сверхтвердым материалам относят также субоксид бора B_6O и карбонитрид бора BC_2N . Синтезирован и исследован новый сверхтвердый материал — диборид рения ReB_2 , имеющий твердость по Виккерсу 55,5 ГПа [240]. Полагают, что такая твердость взаимосвязана с ковалентностью связи рения с бором.

Подложку перед нанесением пленки подогревали до 570 °С. Средняя толщина пленки, по данным СЭМ, составляла 300 ± 50 нм. Были получены лазерным осаждением на плавленом SiO_2 и исследованы тонкие пленки ReB_2 [225]. Использовали фемтосекундный лазер и мишень из предварительно синтезированного электронно-лучевой плавкой диборида рения. Микротвердость материала мишени составила $49,9 \pm 4,6$ ГПа, что согласуется с данными [240]. Размер кристаллитов, оцененный из данных СЭМ и по ширине линии (200) на дифрактограмме (по методу Шеррера), равен примерно 100 нм. Пленка текстурирована по плоскостям (200). Микротвердость пленки равна 52 ± 6 ГПа, т.е. близка к таковой для объемной керамики. Прочность адгезии пленки к подложке может быть повышена за счет использования промежуточного слоя хрома на кварцевом стекле.

Иной результат получен для пленок борида рутения [226]. В качестве мишени использовали керамику из RuB_2 , синтезированной

электронно-лучевой плавкой. Пленки наносили с использованием фемтосекундного лазера при температуре подогрева подложки из кварцевого стекла до 600 °С. Получены пленки толщиной около 700 нм. На рис. 8.25 показаны СЭМ-изображения пленки и отпечатка индентера. По данным СЭМ размер зерна в пленках изменяется в пределах от 100 до 250 нм. Согласно рентгеновскому фазовому анализу мишень представляет собой однофазный диборид рутения, а пленка — двухфазная, состоит из RuB_2 и Ru_2B_3 в соотношении 35:65 по объему. Рассчитанный по уширению линий размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составил 15–75 нм для RuB_2 - и 2–15 нм для Ru_2B_3 -фаз. По данным анализа методом «rocking curve», фаза RuB_2 нетекстурирована, в то время как кристаллиты фазы Ru_2B_3 имеют две предпочтительные ориентации: (114) и (105). Микротвердость такой двухфазной пленки равна 49 ± 6 ГПа, что намного выше микротвердости исходной RuB_2 -керамики (9,8 ГПа). Возможно, это обусловлено нанокристаллическостью и остаточными термическими напряжениями в пленке.

Пленки диборида циркония — вещества с экстремально высокой температурой плавления (3300 К), получали осаждением на титановые подложки (температуры подогрева 300 и 500 °С) с использованием фемтосекундного лазера. Толщина пленок (200 ± 40 нм) не зависела от температуры подогрева подложки. По данным СЭМ распределение зерен по размерам в пленках бимодальное: 40–50 нм и 200–250 нм. Энергодисперсионная рентгеновская дифракция выявила текстурированность пленок по плоскостям (110). Средний размер ОКР был 40 ± 5 нм для пленок, осажденных при 300 °С, и 25 ± 5 нм для пленок, полученных при 500 °С. Микротвердость пленок, осажденных при разных условиях, была примерно одинакова (27 ± 4 и 21 ± 3 ГПа для 300 и 500 °С соответственно), находясь примерно в середине интервала опубликованных в литературе значений микротвердости объемной керамики из этого диборида [238]. Дисилицид молибдена широко применяется в качестве материала для высокотемпературных, устойчивых к окислению электрических нагревателей, деталей газотурбинных двигателей, смазок, катализаторов. Его недостатками являются хрупкость и низкое сопротивление высокотемпературной ползучести. Перспективным представляется создание нагревателей из композиционного материала, например из тантала, покрытого слоем дисилицида молибдена для защиты тантала от окисления при высоких температурах. Пленки MoSi_2 на монокристаллическом тантале (211) получали с использованием Nd:YAG лазера и горячепрессованной при 1720 °С керамики из MoSi_2 в качестве мишени. Микротвердость керамики составляла 11,8 ГПа. Получены пленки толщиной 400 ± 100 нм и размером зерна 100 нм (осаждение при 20 °С) и 50 нм (500 °С). Микротвердость пленок составила соответственно 26 ± 3 и 30 ± 4 ГПа, несколько возрастая с понижением размера зерна.

С целью разработки перспективных материалов для имплантологии изучали пленки гидроксипатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) и ГА-

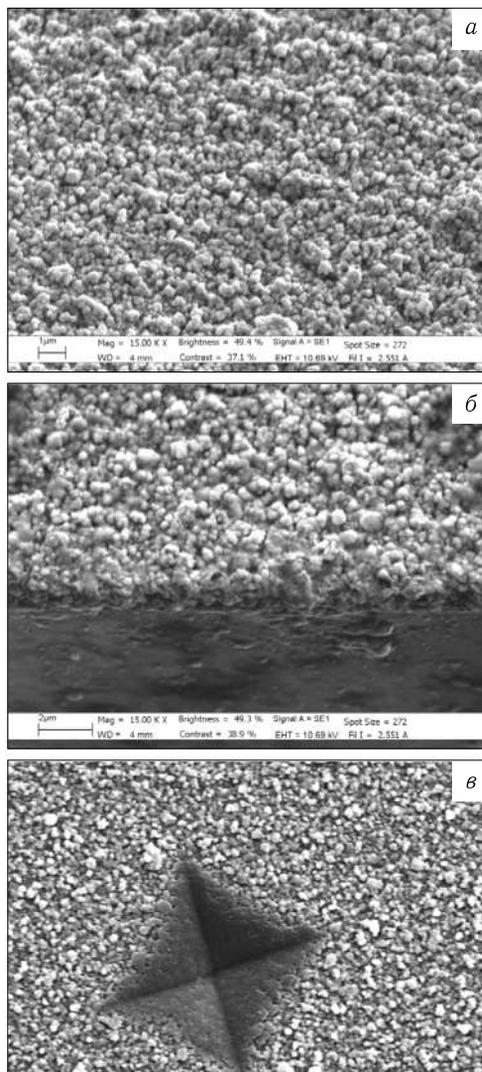


Рис. 8.25. СЭМ-изображения пленки борида рутения: *а* — в плане, *б* — пленка/подложка, *в* — отпечаток индентера

10 % фторапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, ФА), наносимые на подложки из титана ВТ1-00 с использованием Nd:YAG-лазера [229]. Были получены плотные пленки толщиной 2,7–2,9 мкм. СЭМ-изображение покрытий показано на рис. 8.26. На поверхности покрытий присутствуют капли размером до 10 мкм, возникающие в результате плавления и экспульсии материала мишени. Согласно данным локального анализа,

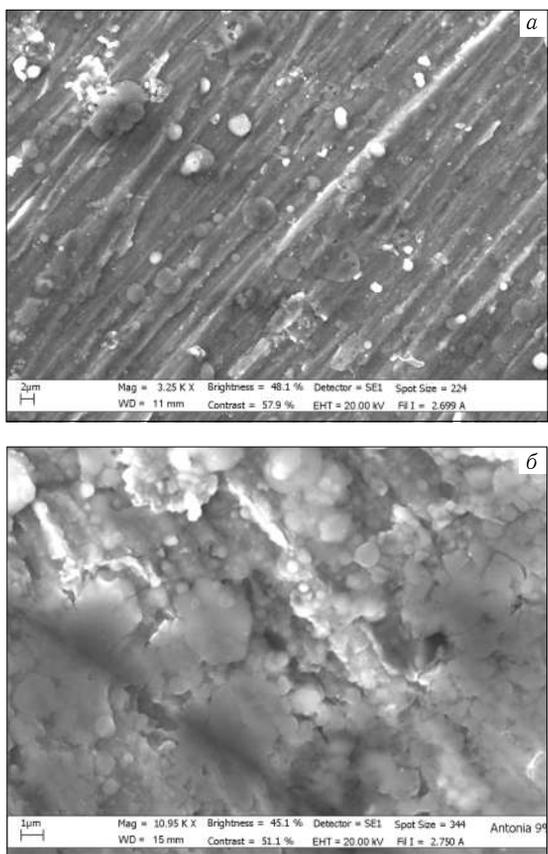


Рис. 8.26. СЭМ-изображения (а) ГА- и (б) ГА-ФА-покрытий

соотношение Ca/P в покрытиях сохраняется примерно тем же, что и в исходной керамике (расчетное масс. соотношение 2,15). Усредненное по 20 точкам измерений содержание фтора в покрытии, полученном с использованием керамики ГА-10%ФА, составляет 0,54 масс.%, что близко к расчетному. На рис. 8.27 приведены дифрактограммы исходной ГА и ГА-10%ФА керамики, а на рис. 8.28 — дифрактограммы, снятые с покрытий. Из сравнения следует, что рефлексы, соответствующие структуре апатита, полностью отсутствуют на дифрактограммах покрытий. Рассчитанные значения истинной твердости исходной керамики и покрытий представлены в табл. 8.3. Из этих данных следует, что твердость покрытия существенно, в 3–4 раза, превышает твердость исходной керамики. Покрытия, получаемые с использованием Nd:YAG-лазера при высоких флюэнсах, по-видимому, имеют существенно разупорядоченную, аморфизованную структуру, образующую-

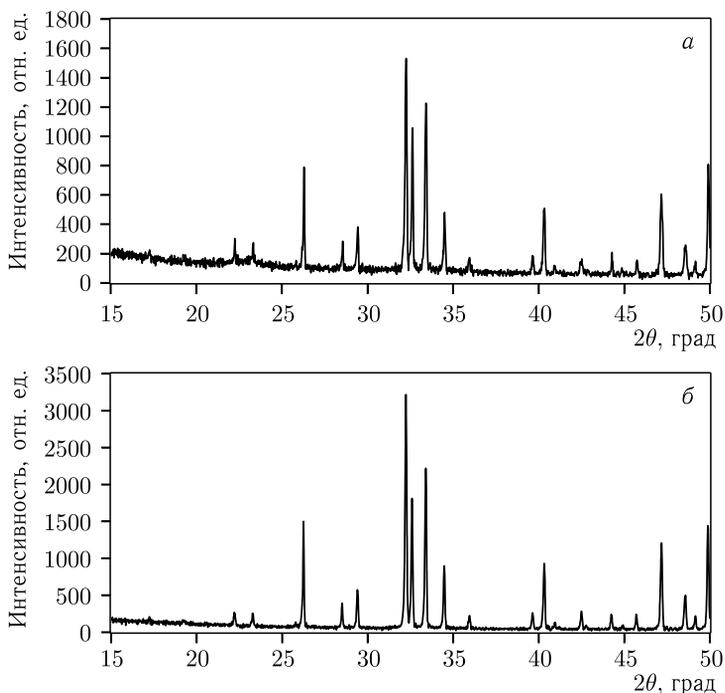


Рис. 8.27. Дифрактограмма исходных (а) ГА- и (б) ГА-ФА-керамик

ося в результате плавления и частичного химического разложения материала мишени в лазерной плазме. Материалы с такой структурой обладают низкой способностью к релаксации механических напряжений посредством пластической деформации и, следовательно, высокой твердостью. Известно, что пленки, осажденные с использованием Nd:YAG-лазера, содержат больше стеклообразной фазы по сравнению с пленками, осажденными эксимерным лазером, вследствие пониженного коэффициента поглощения излучения материалом ГА-мишени [241]. Важное значение для формирования структуры покрытия имеет температура подложки. Осаждение на подложку при комнатной температуре приводит к большей аморфизации покрытия по сравнению с нанесением на подогретую подложку. Фосфатно-кальциевые покрытия, осажденные лазером при высоких флюэнсах, как было показано, обладают хорошей биосовместимостью с остеобластами, способствуя их пролиферации [242].

Лазерное осаждение карбонат-замещенного ГА (содержание карбонат-групп в материале мишени 7,6 масс.%) позволило получить на титане пленки толщиной до 10 мкм с соотношением Ca/P, близким к стехиометрическому. Осаждение проводили при температурах подгрева подложки до 750 °С. Методом атомно-силовой микроскопии

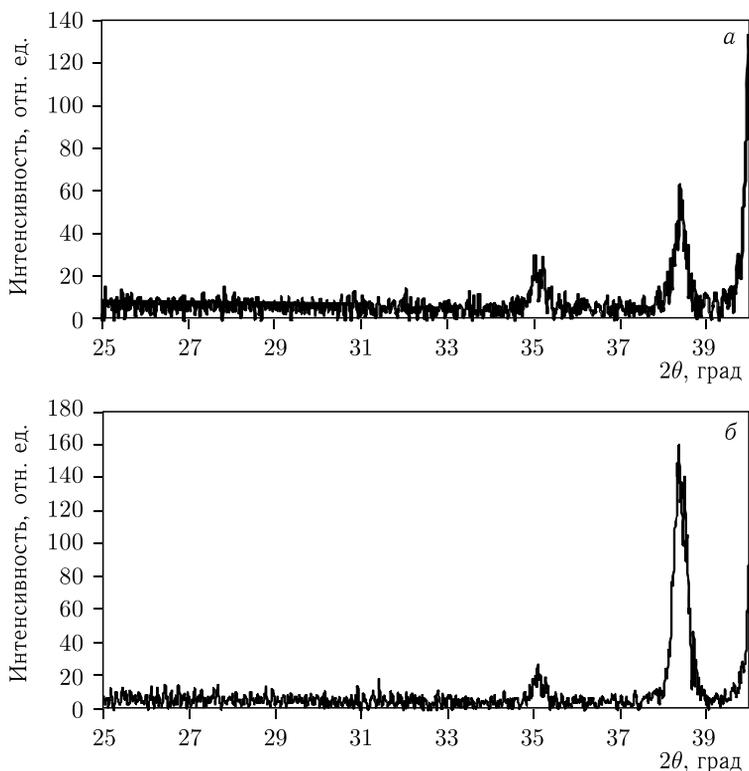


Рис. 8.28. Дифрактограммы пленок (а) ГА и (б) ГА-ФА

Таблица 8.3. Значения масс соотношения Са/Р и истинная твердость керамики и покрытий

Образец	Са/Р (масс. соотношение)	Твердость, ГПа
Керамика ГА	2,11	$4,6 \pm 0,2$
Покрытие	1,98	$21,0 \pm 3,0$
Керамика ГА-10%ФА	2,00	$4,8 \pm 0,1$
Покрытие	1,88	$18,0 \pm 2,0$

исследована топография поверхности и выявлена наноструктурированность пленок. Шероховатость (амплитуда R_a) пленок достигала 62 нм, что должно способствовать биоактивности. Потеря материалом пленок карбонат-групп отмечена только для пленок, осажденных при температуре 750 °С. Твердость пленок зависела от их толщины, достигая значений 21 ± 3 ГПа при температуре осаждения 700 °С, что намного превышало твердость материала мишени. По данным энергодисперсионного дифракционного анализа пленки текстурированы по плоскостям (202) и (212).

Таким образом, лазерное осаждение позволяет получать тонкие наноструктурированные пленки тугоплавких соединений, которые могут обладать повышенными значениями твердости. Как правило, пленки текстурированы. Важное значение для уровня твердости имеет взаимодействие пленки в процессе ее формирования с подложкой. Твердость пленок может проявлять масштабный эффект, понижаясь с увеличением толщины пленки.

8.1.3. Газотермическое напыление. Методы газотермического напыления стали внедряться в практику с начала 20 века [243–246]. Они основаны на нагреве, диспергировании и переносе конденсированных частиц распыляемого материала высокотемпературным потоком газа и формировании на подложке компактного слоя этого материала. Материал может подаваться в эту струю в виде проволоки или порошка. Напыляемый материал транспортируется струей к подложке и подлетает к ней в виде мелких расплавленных или пластифицированных частиц, которые ударяются о нее, деформируются, закрепляются на ее поверхности (в основном за счет частичной сварки и механического зацепления) и, накладываясь друг на друга, образуют слоистое покрытие (рис. 8.29) [243–246]. Очаги схватывания (сваривания) возникают во время удара, деформации и затвердевания частицы, а их количество и размер определяются технологическим режимом и уровнем взаимодействия материалов в контакте. Чем больше площадь очагов схватывания, тем выше прочность сцепления покрытия с подложкой. Нагрев газового потока может осуществляться различными методами. В частности, широко распространено использование высокоскоростного потока газов, образовавшихся в результате реакции окисления (горения) горючего газа с кислородом. Могут быть использованы как горючие газы, такие как пропан, пропилен, ацетилен, водород и природный газ, так и горючие жидкости, такие как керосин. Такая разновидность метода носит название газопламенного напыления, а процесс напыления осуществляют с помощью специальных газовых горелок. При использовании в качестве источника нагрева электрической дуги газ, идущий между электродами, ионизируется, что приводит к возникно-



Рис. 8.29. Схема структуры газотермического покрытия

вению плазменного факела длиной в несколько сантиметров. Такая разновидность методов носит название плазменного напыления, а процесс напыления осуществляют с помощью устройств, называемых плазматронами.

Данные методы позволяют формировать покрытие практически из любого материала (металлов, сплавов). Наибольшее развитие в нашей стране они получили после цикла фундаментальных исследований, проведенных в 60-х годах прошлого века в ИМЕТ РАН под руководством академиков Н. Н. Рыкалина и Ю. В. Цветкова и их учеников (В. В. Кудинова, М. Х. Шоршорова и В. И. Калиты) [244]. Из довольно обширного разнообразия методов газотермического напыления для формирования наноструктурных покрытий используются в основном, два метода: высокоскоростное газопламенное напыление (HVOF) и плазменное напыление [135, 136, 246, 247].

Метод высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF) основан на использовании сверхзвуковой струи, расширяющейся на выходе из горелки и обеспечивающей высокую скорость воздействия частиц на подложку, а следовательно, значительно лучшие характеристики формирующегося покрытия по сравнению с обычным газопламенным напылением. При HVOF-методе напыления осаждаемые частицы имеют высокую (до 100 м/с) скорость, что позволяет формировать плотные (до 99 %) покрытия с высокой адгезией и когезией к подложке (до 100 МПа) [220]. Разные технологические решения для сверхзвукового газопламенного напыления покрытий предлагаются рядом компаний, например швейцарской компанией Sulzer Metco AG (рис. 8.30, <http://www.sulzermetco.ru>) и отечественной фирмой ООО «ТСЗП» (<http://tspc.ru>, [243]).

Метод плазменного напыления. Напыляемый материал подается в виде порошка или проволоки за соплом плазматрона в струю плазмы,

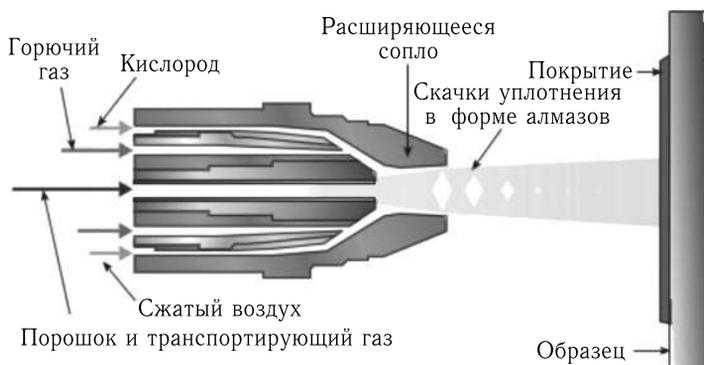


Рис. 8.30. Схема процесса сверхзвукового газопламенного напыления на газобразном горючем фирмы Sulzer Metco

где он плавится и устремляется к поверхности подложки (рис. 8.31, 8.32). Температура внутри плазменной струи может достигать значения $6000 \dots 16000^\circ\text{C}$. Плазменный метод позволяет расплавлять материалы с высокой температурой плавления и имеет, как правило, нейтральный распыляющий поток (например, He, H_2 , N_2 или смеси) [246]. Основной структурной единицей в сформированном покрытии является индивидуальная напыленная частица, приобретающая вследствие ударной деформации форму неправильного диска (рис. 8.33). При использовании плазменного напыления нанопорошков диаметр диска может быть меньше 100 нм, а толщина 50–20 нм и менее [135, 246, 247]. Скорость охлаждения частицы достигает $10^6 \dots 10^8$ град/с, что в ряде случаев может приводить к образованию аморфной структуры. Для увеличения прочности соединений частиц с подложкой часто используют повы-

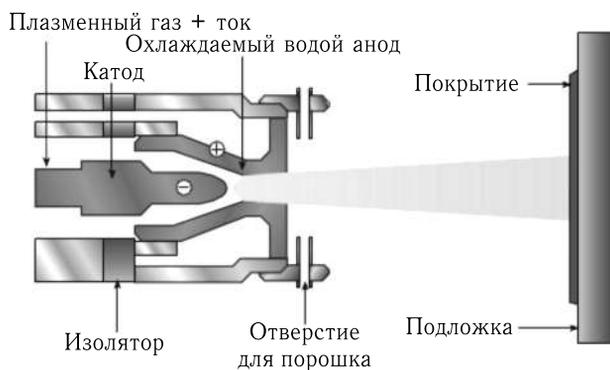


Рис. 8.31. Схема процесса плазменного напыления фирмы Sulzer Metco

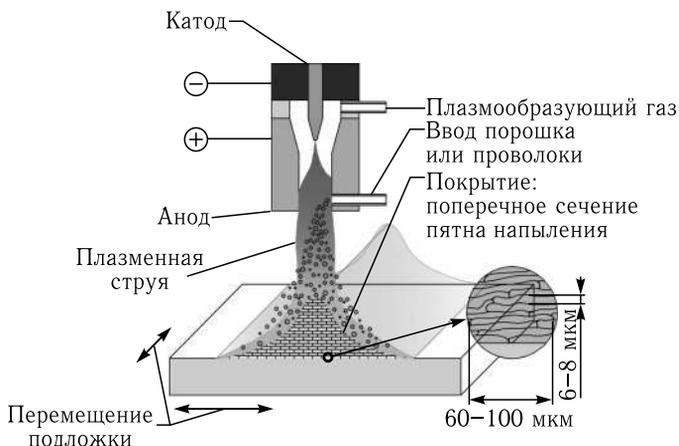


Рис. 8.32. Схема формирования покрытия при плазменном напылении [246]

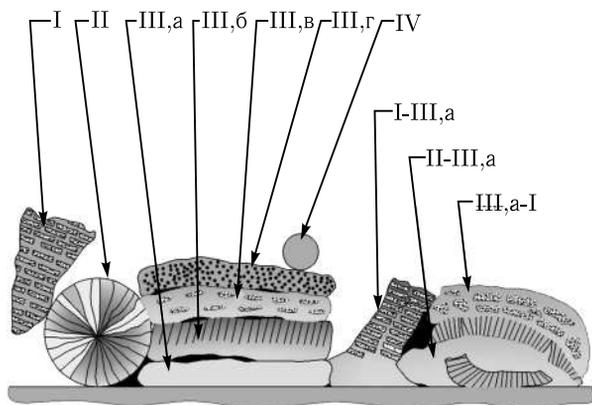


Рис. 8.33. Схема структуры плазменного покрытия [246]: I — частицы исходного порошка, не расплавившиеся в плазме; II — частицы, затвердевшие до соударения с подложкой; III — частицы, деформировавшиеся и затвердевшие на подложке (скорость охлаждения частиц 10^8 К/с); III,a — с однородным твердым раствором или аморфной фазой; III,б — с кристаллическими фазами, как результат меньшей скорости охлаждения; III,в — с кристаллическими фазами, как результат охлаждения до соударения с подложкой до температур между ликвидусом и солидусом; III,г — с кристаллическими фазами, как результат распада быстрозакаленной структуры под действием последующего термического воздействия; IV — частицы, сформированные при разбрызгивании от соударения с подложкой частиц III типа; I-III,a, II-III,a, III,a-I — виды частиц, сочетающие в себе характеристики нескольких типов частиц

шение смачиваемости подложки за счет ее предварительного нагрева до примерно 300°C [135, 246]. Если напыление ведут на воздухе, то такой метод обозначается аббревиатурой *APS*. Для улучшения качества покрытия процесс плазменного напыления часто ведут в защитной атмосфере (в камере с инертным газом или при наддуве инертного газа в зону напыления). Более сложное оборудование представляет собой роботизированный комплекс с несколькими степенями свободы, помещенный в вакуумную камеру. Технология плазменного напыления в защитной атмосфере обозначается аббревиатурой *VPS*.

Примеры использования плазменного напыления для создания изделий нанотехнологии. Такие покрытия прежде всего используют для повышения стойкости изделий к износу, в том числе для повышения стойкости инструментов. Так, очень высокой износостойкостью отличались плазменные наноструктурные покрытия на основе керметов типа TiC-Ni-Mo , $\text{TiB}_2\text{-Ni(Ni-Mo)}$, WC-Co , $\text{TiC}_n\text{-Ni-Mo}$ толщиной 0,5–2 мм, нанесенные на сталь и дюраль [135]. Покрытия имели рекордно высокие значения микротвердости: 11–17,4 ГПа в зависимости от режима напыления и состава.

Проявление эффекта сверхпластичности в наноструктурных сплавах алюминия и титана делает перспективным их применение для изготовления деталей и изделий сложной формы и для использования в качестве соединительных слоев для сварки различных материалов в твердом состоянии [35]. Нанесение сложной системы многослойных покрытий с наноструктурными компонентами, отличающимися высокой химической стойкостью и термостойкостью, является перспективным видом увеличения срока службы анодов, используемых при производстве алюминия электролизом [75, 135]. В частности, такая система с использованием метода плазменного напыления была создана в виде интерметаллидной основы с пористостью 70 %, промежуточного слоя Ni_3Al и внешнего слоя $\text{NiO}+\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{Cu}$ [135].

В [135] предложены плазменные покрытия Fe-1C-6,5W-5,2Mo-4,1Cr-1,9V, быстрорежущей стали 36M5, Cr, чугунов ПГ-С27 и ПГЛ-101 толщиной до 0,5 мм на стальных подложках с наноразмерными упрочняющими фазами для создания инструментов нового поколения с повышенными поверхностной твердостью (до 10–16 ГПа в зависимости от состава и обработки) и износостойкостью. Градиентная структура с наноразмерными дисперсными фазами получалась за счет контролируемого распада аморфной или частично аморфной структуры, которую покрытия имели непосредственно после напыления.

Методы плазменного и газоплазменного напыления могут эффективно использоваться для создания слоистых композитов. Например, были созданы композиционные наноструктурные высокотемпературные сверхпроводящие материалы, представляющие собой металлическую (серебро, медь, аустенитная сталь, нимоник) или керамическую (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) подложку с покрытием на основе систем YBaCuO или BiSrCaCuO (Bi-2212) толщиной 20–500 мкм, полученным плазменным напылением [135].

Важной областью применения чистых наноструктурных материалов, в частности Ti, является использование их в медицинских целях — как имплантатов, протезов и в травматологических аппаратах [35]. Причиной является сочетание высоких механических свойств (на уровне сложнелегированных сплавов) с высокой биологической совместимостью чистого металла. Так, были разработаны новые типы титановых имплантатов с уникальным трехмерным капиллярно-пористым наноструктурным покрытием на основе титанового сплава BT1-00 толщиной 0,5–0,8 мм (рис. 8.34) [247–249]. Такое покрытие имеет развитый гребниевый рельеф в нано-, микро- и макродиапазонах и отличается сложной трехмерной структурой с наличием капилляров, нанопор и пор размером 1–2000 мкм (рис. 8.35). Сверху на титановом покрытии посредством уникальной микроплазменной технологии с использованием четырехстадийной импульсной обработки токами высокой плотности в растворах электролитов дополнительно формируется биоактивное керамическое покрытие, состоящее из внутреннего слоя оксида титана, промежуточного смешанного слоя и биоактивного на-

нокристаллического слоя на основе гидроксиапатита и соединений Са и Р. Двухлетние клинические испытания показали, что за счет объемной границы раздела процесс интеграции разработанных имплантатов с костной тканью протекает значительно быстрее, процент заполнения пористого слоя костной тканью выше, а прочность формирующейся кости и долговечность работы имплантата в организме человека существенно выше. В частности, прочность на сдвиг соединения имплантат — костная ткань составила 7,3 МПа, против 0,6–0,7 МПа для традиционных титановых имплантатов [248].



Рис. 8.34. Пример титанового имплантата для тазобедренного сустава со сложной трехмерной системой наноструктурных покрытий [135, 248]

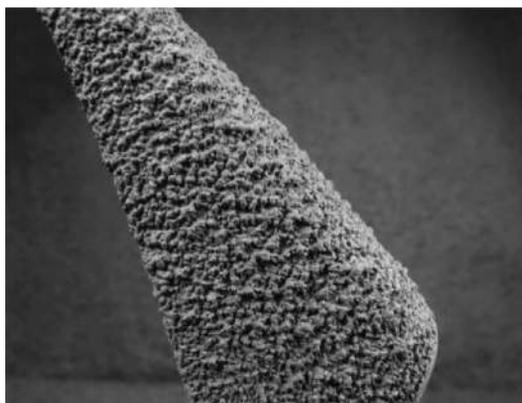


Рис. 8.35. Многослойное трехмерное капиллярно-пористое наноструктурное покрытие из титана и биокерамики [135, 248]

8.1.4. Наплавка нанокomпозиционного поверхностного слоя.

Общим недостатком методов газотермического напыления, даже при условии проведения последующих термомеханических обработок, яв-

ляется недостаточная прочность связи на поверхности раздела покрытие/подложка, не позволяющая реализовывать полностью влияние твердых компонентов на износостойкость покрытий. Лучшим решением может быть наплавка износостойких покрытий — дуговая, плазменная, лазерная — при условии подбора оптимальных композиций наплавляемых материалов и термического цикла процесса. Важным вопросом остается и определение оптимального размера высокопрочных фаз в покрытиях, подвергаемых абразивному изнашиванию. Размер таких частиц должен быть соизмерим с размером частиц абразивов, т. е. составлять десятки и более микрон, если ориентироваться на абразивы из минерального сырья. С другой стороны, матрица, связывающая в одно целое армирующие фазы, должна обладать не только пластичностью и вязкостью, но и достаточными прочностью, жесткостью и иметь высокую адгезию к армирующим наполнителям. С этих позиций целесообразна разработка приемов наноструктурирования матрицы, включая выбор состава и режимов обработки [250, 251].

Более экономичным и гибким методом обработки поверхности конструкционных материалов по сравнению с лазерной или плазменной наплавкой является дуговое оплавление с воздействием на дугу и расплавленную ванну магнитным полем, позволяющее получать высококачественные, плотные и однородные по составу поверхностные слои [249–254]. Схема дуговой наплавки приведена на рис. 8.36, а схема дугового оплавления с воздействием на дугу магнитным полем — на рис. 8.37.

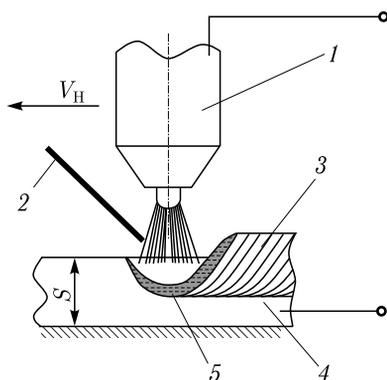


Рис. 8.36. Схемы процесса дуговой наплавки износостойких покрытий из композиционного материала: 1 — аргодуговая горелка; 2 — присадочный материал из КМ; 3 — наплавленный износостойкий слой; 4 — подложка (АМГ6, $S = 6$ мм); 5 — ванна расплавленного металла [251–256]

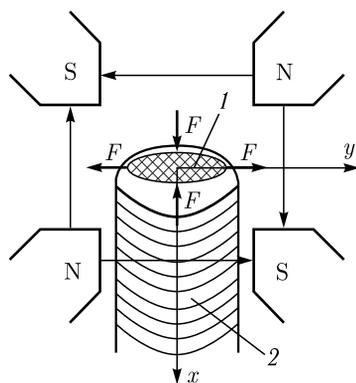


Рис. 8.37. Дуговое оплавление с воздействием на дугу магнитным полем: 1 — сварочная дуга; 2 — оплавленный валик; F — силы, действующие на сварочную дугу [249–256]

Так, были разработаны основы технологии модифицирования поверхностных слоев алюминиевого сплава АК9 при дуговом оплавлении поверхности в магнитном поле с целью существенного повышения его механических и триботехнических характеристик. Применение четырехполосной магнитной системы позволяет регулировать геометрические размеры зоны оплавления (ширину и глубину) и дисперсность получаемой структуры (рис. 8.38) [251–254]. Создан присадочный композиционный материал на базе алюминиевых сплавов АК12 и АК12М2МгН для аргонодуговой наплавки износостойких поверхностных слоев и разработана литейная технология его изготовления. Найдены оптимальные значения содержания в сплаве кремния (7–12%) и объемной доли армирующих частиц SiC (до 8 мас.% — для частиц со средним размером 28 мкм или до 10 мас.% — для частиц с размером 40 мкм). Показана возможность управления интенсивностью изнашивания и коэффициентом трения в трибосопрежениях за счет изменения количества армирующего наполнителя. Наплавленные слои характеризуются однородным распределением упрочняющей фазы и обладают механическими и триботехническими характеристиками, не уступающими литым композитам аналогичного состава.

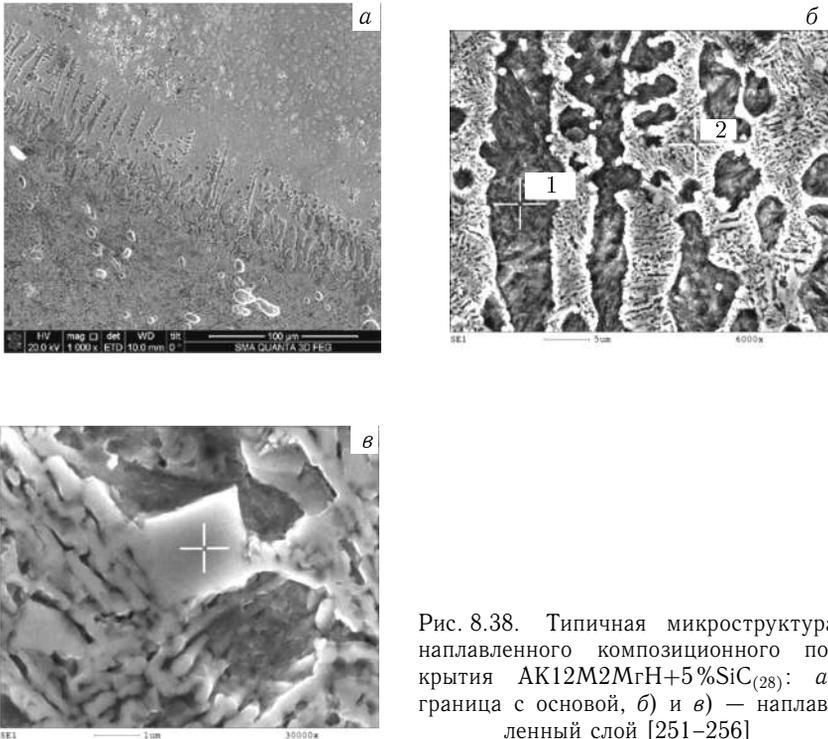


Рис. 8.38. Типичная микроструктура наплавленного композиционного покрытия АК12М2МгН+5%SiC₍₂₈₎: а) граница с основой, б) и в) — наплавленный слой [251–256]

В работах [255–258] была исследована возможность модифицирования поверхностных слоев алюминиевого сплава АК9 и алюмоматричных композиционных материалов при дуговом оплавлении поверхности в магнитном поле и оплавлении импульсным лазерным излучением. Показано, что после обработки наблюдается значительное диспергирование структуры алюминиевых сплавов. При обработке сплава АК9 дуговым оплавлением в магнитном поле дендритный параметр уменьшается с 30–50 мкм до 5–7 мкм, а при обработке КМ дендритный параметр уменьшается с 13–15 мкм до 3–4 мкм (для АК12-10% $Al_2O_{3(40)}$). Обработанные поверхности обладают механическими и триботехническими характеристиками, превосходящими исходный материал. При оплавлении импульсным лазерным излучением наблюдается большее диспергирование структуры КМ АК12М2МгН + 5%SiC₍₂₈₎ (с 20–25 до 1,54 мкм). Однако производительность дугового оплавления значительно выше (минимальная ширина при дуговом оплавлении составляет 6,6 мм при скорости оплавления 14 м/ч, а при лазерной обработке максимальная ширина оплавления — 1,5 мм при скорости 2,7 м/ч). Эта же группа ученых установила основные пути качественного формирования наноструктурированных износостойких покрытий из высоколегированных сплавов на основе железа с твердостью 64..66 HRC и определила оптимальные режимы их дуговой наплавки с использованием проволоки DO-390 N.

8.1.5. Интенсивная пластическая деформация поверхностного слоя. Интенсивная пластическая деформация поверхностных слоев металлических материалов, в отличие от группы методов для объемных материалов, описанных в гл. 7, основана на проведении пластической деформации с большими скоростями и степенями деформации в локальной области поверхностного слоя. Быстрый теплоотвод и возможность достижения сравнительно больших локальных деформаций с высокой скоростью позволяет добиваться измельчения микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмерного диапазона. Чаще всего для наноструктурирования поверхностного слоя используют разновидности технологии поверхностного пластического деформирования, например обработку поверхности бойком с высокой частотой ударов — так называемую ультразвуковую упрочняющую обработку [259–261]. При простоте реализации и дешевизне технологических решений в ряде случаев такой подход позволяет заметно увеличить триботехнические и механические свойства поверхности обрабатываемых изделий, причем наноструктурированный поверхностный слой с высоким уровнем физико-механических свойств может быть получен на больших массивных деталях, например на вале прокатного стана [259]. Создание наноструктуры с высокими диссипативными свойствами эффективно диспергирует крупные (мезо- и макро-) концентраторы напряжений на мелкие. Это приводит к замедлению развития деформации и ее локализации на мезо- и макроскопических уровнях. Все это увеличивает

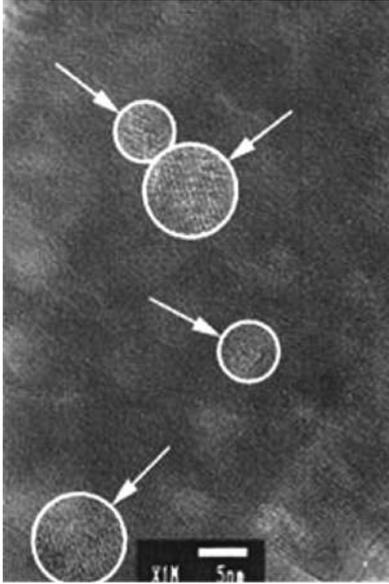


Рис. 8.39. Нанокристаллическая структура на стали 4X5MФ1С после ультразвукового упрочнения [259]

напряжение зарождения трещин в условиях активного и циклического нагружения и соответственно обеспечивает повышение служебных свойств конструкционных материалов [261]. Однако, как и у объемных наноматериалов, полученных методами интенсивной пластической деформации, структура такого поверхностного слоя отличается сильной неравновесностью, а заметное улучшение эксплуатационных свойств изделий достигается не всегда.

Ультразвуковой упрочняющей обработкой стали 4X5MФ1С при числе ударов бойка на 1 мм^2 до 5000–7000 на поверхности был получен слой глубиной 15–20 мкм с нанокристаллической структурой с размером зерна 3–10 нм (рис. 8.39) [259]. На глубинах порядка 250–300 мкм наблюдалась субмикроструктурная структура. Обработка позволяла повысить твердость поверхности с 44–46 до 62 HRC и увеличить предел усталости на базе 107 циклов почти в 2 раза — с 650 МПа до 1150 МПа (рис. 8.40). Уровень внутренних сжимающих напряжений на глубине до 150 мкм от поверхности составляет 800–850 МПа.

Уровень внутренних сжимающих напряжений на глубине до 150 мкм от поверхности составляет 800–850 МПа.

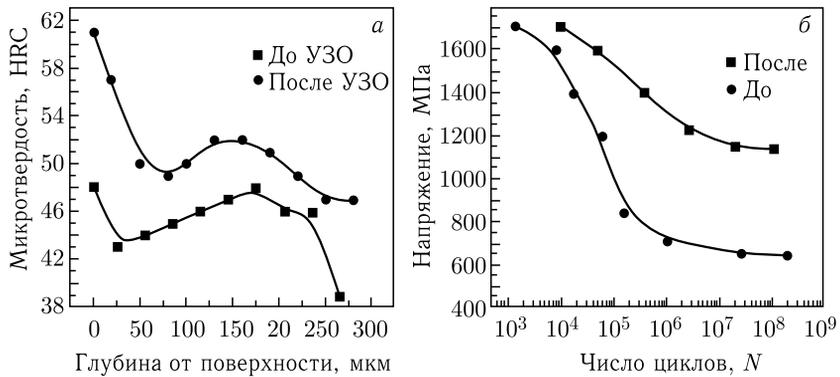
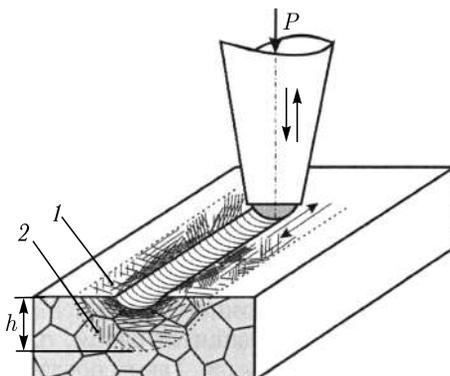


Рис. 8.40. а) Изменение микротвердости HRC вала прокатного стана по глубине h от поверхности для стали 4X5MФ1С; б) кривые усталостной прочности стали 4X5MФ1С: ● — до УЗО, ■ — после УЗО [259]

Другая группа ученых [260] указывает, что методы наноструктурирования с использованием ультразвуковой ударной обработки показали очень хорошие результаты применительно ко многим конструкционным материалам и особенно к их сварным соединениям. В результате их применения удается кратно повысить усталостную долговечность сварных соединений и на 30–60% снизить уровень остаточных сварочных напряжений. Так, ультразвуковое пластическое деформирование высокопрочных алюминий-литиевых сплавов 1424, 1461 1963 и их сварных соединений принципиальным образом меняют структуру их поверхностных слоев. В поверхностном слое формируется градиентная сильно неравновесная структура с плотностью дефектов, монотонно снижающейся с увеличением расстояния от поверхности в глубь материала. Непосредственно у поверхности в слое толщиной 7–10 мкм обнаружена наноструктура с размером зерна 50–90 нм и высокими внутренними напряжениями. Под слоем наноструктуры до глубины 20–30 мкм наблюдаются полосовые дислокационные структуры. Полосовые структуры переходят в области с высокой плотностью дислокаций, которая уменьшается с увеличением расстояния от поверхности образца и на глубине 200–250 мкм становится сопоставимой с плотностью дислокаций исходного материала. Подобная обработка сварных соединений исследуемых сплавов обеспечивает почти десятикратное повышение усталостной долговечности (при напряжении 160 МПа). Авторы считают, что физическая природа такого повышения служебных свойств конструкционных материалов заключается в изменении характера распределения сжимающих и растягивающих касательных напряжений на интерфейсе «поверхностный слой — основной материал», период распределения которых при формировании наноструктурированного поверхностного слоя уменьшается до размера элементов наноструктуры [260]. Соответственно, концентраторы напряжений диспергируются, и вместо крупных мезоконцентраторов возникает много

Рис. 8.41. Схема формирования единичной дорожки при обработке плоской заготовки высокопрочным индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой [261]: P — усилие предварительного прижима индентора к заготовке; h — глубина пластически деформированного поверхностного слоя; $1, 2$ — зона пластического деформирования материала, выявляемая по полосам скольжения на предварительно отполированной поверхности образца



мелких концентраторов напряжения, которые легко релаксируют в наноструктуре с высокими диссипативными свойствами.

В работе [261] приведена схема формирования единичной дорожки при обработке плоской заготовки высокопрочным индентором, колеблющимся с ультразвуковой частотой (рис. 8.41). В результате обработки стали Гадфильда 110Г13Л сферическим индентором из твердого сплава ВК8 диаметром 8 мм, предварительно прижатом к заготовке с усилием 0,1 кН, колеблющимся с ультразвуковой частотой 22 кГц и амплитудой колебаний 25 мкм, за 300 проходов формируется упрочненный слой глубиной 420 мкм. Однако формирование структуры с размером зерна менее 500 нм наблюдается только на глубине менее 50 мкм [261]. Микротвердость поверхности стали после обработки увеличивалась с 2500 HV до 5500 HV.

8.2. Технологии, основанные на химических процессах

8.2.1. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD). Данная группа методов основана на осаждении на поверхность нагретых деталей пленок из соединений металлов, находящихся в газообразном состоянии [163]. Осаждение, как правило, проводят в специальной камере при пониженном давлении посредством использования химических реакций восстановления, пиролиза, диспропорционирования. В ряде случаев могут использоваться реакции взаимодействия основного газообразного реагента с дополнительным. Наиболее часто в качестве таких соединений используют карбонилы, галогены, металлоорганические соединения. Например, галогениды металлов восстанавливаются водородом до металла с образованием соединения галогенов с водородом, а карбонилы с помощью реакции пиролиза разлагают на металл и окись углерода. Наиболее оптимальное протекание химических реакций происходит чаще всего при температурах 500...1500 °С. Поэтому обрабатываемые детали нагревают до этих температур, что обеспечивает локализацию химической реакции у поверхности деталей, а также оптимальное протекание процесса, высокие свойства покрытия и хорошую адгезию. Образование покрытия происходит путем последовательного наслаивания осаждающегося материала. Высокие температуры процесса могут также активизировать процессы твердофазной или газофазной диффузии элементов между покрытием и подложкой. Метод обеспечивает получение покрытий толщиной 1...20 мкм со скоростью 0,01...0,1 мкм/мин. Метод можно использовать для нанесения покрытия на внутренние поверхности трубок и отверстий. Кроме металлических пленок можно получать также пленки из бора, боридов, углерода, карбидов, нитридов, оксидов, кремния и силицидов. Основным недостатком CVD-методов является необходимость нагрева деталей до высоких температур. С одной стороны, это оказывает отрицательное влияние на механические свойства и структуру подложки, а с другой,

вызывает дополнительные проблемы в случае необходимости получения наноструктурного состояния самого покрытия.

8.2.2. Осаждение с использованием плазмы тлеющего разряда.

В камере, как правило при пониженном давлении, проводят процессы по схеме описанных выше методов катодного и магнетронного распыления или ионного плакирования. Существуют две разновидности рассматриваемого метода. При *реактивном распылении* материал мишени в виде ионов взаимодействует в плазме тлеющего разряда с ионами активной газовой среды. На поверхность обрабатываемых деталей осаждается покрытие в виде соединения. Типичным примером может служить получение покрытия из нитрида титана, когда в плазме тлеющего разряда происходит взаимодействие ионов титана и азота. Вторая разновидность часто носит название «*ионноактивированное химическое осаждение из паровой фазы*». В этом случае используются аналогичные CVD-методу химические реакции, но из-за активации плазмой тлеющего разряда необходимые для их протекания температуры снижаются до 200...300 °С. Такой подход позволяет преодолеть основной указанный выше недостаток CVD-метода [163]. Однако при этом практически невозможно получение покрытий с очень высокой чистотой химического состава, так как из-за недостаточной десорбции при низкой температуре подложки в формирующееся покрытие могут проникать примеси реакционных газов.

8.2.3. Другие методы. Среди остальных методов наибольшее распространение получили методы световой и электронной литографии, основанные на осаждении вещества из растворов и паров в зоне интенсивного воздействия света или электронного луча. Эта группа методов применяется в основном для производства электронных микросхем и процессоров. Осаждение из растворов металлоорганических соединений позволяет получать покрытия практически любого состава, но достаточно требовательно к точности технологических режимов, а металлоорганические соединения могут быть дорогими и токсичными. Анодирование широко применяется для получения защитных поверхностных слоев на алюминиевых сплавах. Усовершенствованными вариантами анодирования можно считать методы плазменного электролитического оксидирования [262–264] и микродугового оксидирования [265]. Суспензионная группа методов, основанная на применении полимерных связующих (как матричных, так и удаляемых впоследствии), позволяет получать композиционные наноструктурные покрытия с заданным набором функциональных свойств. Однако такие покрытия не отличаются хорошей адгезией.

8.2.4. Примеры использования технологий, основанных на химических процессах, для создания изделий nanoиндустрии. Одним из актуальных путей защиты рабочих поверхности деталей космических аппаратов, работающих в условиях эксплуатации, близких к экстремальным, является нанесение многослойных теплозащитных

покрытий, обладающих стойкостью к термоциклированию и эрозионному износу. В настоящее время такие покрытия на основе системы Zr–Y–O наносятся в промышленном масштабе на рабочие поверхности авиационных турбинных лопаток электроннолучевыми и газотермическими методами [266]. Однако более высокими эксплуатационными характеристиками, особенно термоциклической стойкостью, отличаются наноструктурные покрытия на основе системы Zr–Y–O, полученные методом импульсного магнетронного распыления мозаичных мишеней из циркония и иттрия разного состава [267]. Процесс осаждения покрытия проводили с помощью вакуумной установки типа «Квант», оснащенной импульсным круговым планарным магнетроном мощностью 3 кВт, работающим в частотном диапазоне 30–50 кГц, и вакуумно-дуговым источником ионов циркония с плотностью тока 1,4–2,6 мА/см². Установлено, что полученные с помощью применяемого метода покрытия в интервале парциальных давлений реактивного газа кислорода 0,05–0,15 Па представляют собой диоксид циркония-иттрия Zr_{1-x}Y_xO₂ [267].

Покрытия на основе нитридов переходных металлов благодаря их многим полезным свойствам нашли достаточно широкое применение в промышленности. Интерес в настоящее время представляют не столько однослойные покрытия, а в основном многослойные, нанослойные структуры, полученные путем чередования распыляемых мишеней из разных материалов и/или контролируемым изменением состава реакционной газовой смеси, подающейся в рабочую камеру. В работе [268] на образцы из быстрорежущей стали Р6М5 или высокопрочной конструкционной 38ХНЗМФА осаждали слоистые нанокompозитные покрытия на основе чередующихся слоев Ti–Al–N и Si–Al–N. Процесс проводили на установке ионно-магнетронного напыления «Квант», оборудованной двумя круговыми магнетронными распылительными устройствами и источником металлических ионов. Оси магнетронов и ионного источника располагались под углом 120° друг к другу. Диаметр мишеней магнетронов был 120 мм. Мишень первого магнетрона была изготовлена из сплава кремния с 5 вес. % алюминия, второго — из сплава титана с 20 вес. % алюминия. Питание магнетрона с кремниево-алюминиевой мишенью осуществлялось от импульсного источника с частотой от 30 до 50 кГц и мощностью от 0,5 до 3 кВт. Работу магнетрона с титано-алюминиевой мишенью обеспечивал источник постоянного тока мощностью от 0,5 до 5 кВт, оснащенный системой подавления микродуг, с длительностью разряда не более 20 мкс на уровне 50 %-го превышения разрядного тока [268]. Толщина слоев покрытия на основе титана, чередующихся со слоями на основе кремния, составляет при скоростях вращения 1, 2 и 5 об/мин соответственно ~ 20, 10 и 3,5 нм. При выбранных режимах работы магнетронов толщина «титановых» слоев примерно равнялась толщине «кремниевых» слоев. При этом чередующиеся слои состояли из соединений титана и кремния в чистом виде (100 %) только при толщинах ~ 20 нм. Для покрытия Ti–Si–Al–N

значение микротвердости составляло 24–28 ГПа, что близко к значениям микротвердости традиционных покрытий из TiN. Относительно низкие для нанокompозитных покрытий значения микротвердости объясняются наличием в покрытиях мягких фаз силицида титана. В то же время полученные слоистые нанокompозитные покрытия отличались существенно лучшими по сравнению с покрытиями из TiN триботехническими характеристиками: износостойкость была в ~ 3 –12 раз выше, а коэффициент трения в ~ 3 –6 раз ниже. Свойства улучшались при увеличении содержания в покрытии гексагональной фазы Si_3N_4 [268].

Для сплавов магния и для никелида титана предложены защитные антикоррозионные покрытия с повышенной микротвердостью, получаемые методом плазменного электролитического оксидирования [262, 263]. Толщина покрытий может достигать 16 мкм, а значения микротвердости — 4,8 ГПа. В ВИАМе были разработаны наноструктурные многокомпонентные многослойные защитные покрытия типа TiN/ZrN, TiN + AlN, Al SiY с промежуточными слоями Ti/Zr для лопаток ГТД перспективных летательных аппаратов и оригинальная технология их получения, основанная на PVD-процессах, в том числе на использовании ионного ассистирования [264]. Получаемые покрытия толщиной до 120 мкм с размером зерна 7–100 нм отличались высокой микротвердостью до 50 ГПа, стойкостью к окислению и термостабильностью до 1200 °С, минимальным уровнем остаточных напряжений и обеспечивали надежную защиту лопаток в условиях пылевой эрозии, солевой и сульфидно-оксидной коррозии.

В качестве перспективных полупроводниковых материалов рассматриваются эпитаксиальные слои GaN (рис. 8.42), в том числе на сапфировой подложке, самоорганизация топографической наноструктуры по-

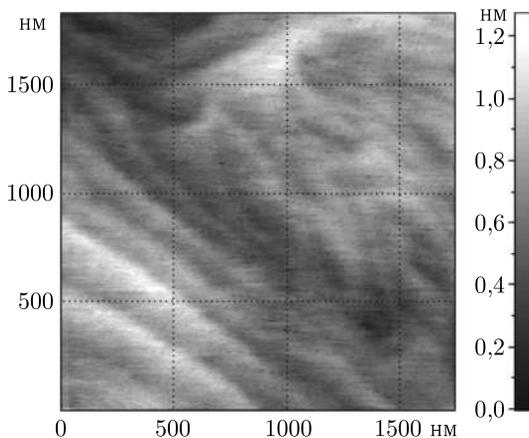


Рис. 8.42. Изображение топографической наноструктуры поверхности эпитаксиального слоя GaN [269]

верхности которых связана с величиной подвижности электронов, особенностями мозаичной структуры и химическим составом [269–271]. Для исследования были использованы эпитаксиальные слои GaN с зеркальной поверхностью, выращенные на сапфировых подложках (0001) методом газозофазной эпитаксии из металлоорганических соединений при давлении 200 мбар.

В настоящее время разработаны трехмерные наносистемы на основе опаловой матрицы с полупроводниковыми наполнителями (CdS, InN, GaN, AlN, GaAs, CdTe, InP, GaSb) для использования в термоионных энергетических конверторах и наноэлектронных устройствах [272]. Такие композиты обеспечивают значительно большую объемную плотность электронных элементов при снижении плотностей тока на 3–4 порядка.

Наноматериалы на основе TiO_2 являются перспективными для использования в виде анодов и электрохимических ячеек при фотоэлектрохимическом способе получения водорода из воды. Так, методом потенциостатического-гальваностатического анодирования фольги титана в электролите $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--HF}$ были получены высокоэффективные фотоаноды в виде антенной решетки из кристаллических нанотрубок TiO_2/Ti (рис. 8.43) [273].

В ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхности. Примерами таких изделий могут служить автомобильные стекла, остекление самолетов и кораблей, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т. п. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20–50 нм и полимерного связующего [274]. Данное покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами (рис. 8.44).

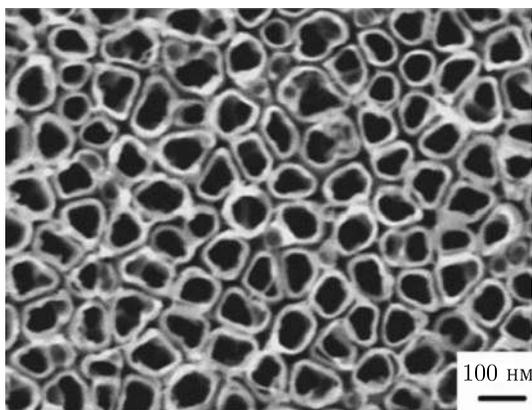


Рис. 8.43. Антенная решетка из нанотрубок TiO_2/Ti [273]

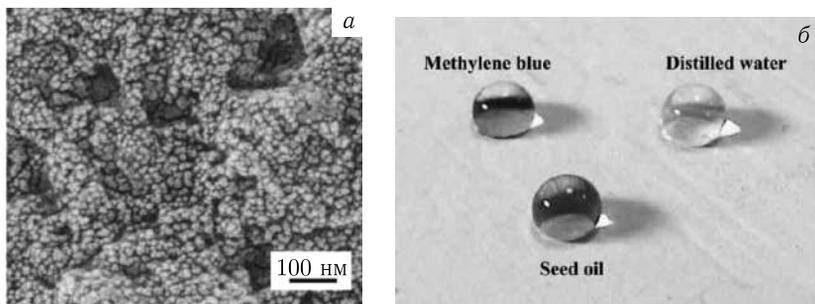


Рис. 8.44. Покрытие на основе наночастиц оксида титана: а) структура поверхности; б) смачиваемость цементной плиты с покрытием растительным маслом, дистиллированной водой и спиртовым раствором [274]

Значительный успех был достигнут при разработке наноструктурированных многокомпонентных каталитических покрытий блочных катализаторов для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания [275–277]. В них используются керамические нано- и микроструктурированные функциональные материалы и покрытия с высокой удельной поверхностью с ультрадисперсными частицами активного компонента Pt–Pd–Rh, в частности покрытия на основе системы Me–CeO₂ – γ Al₂O₃, где в качестве Me могут выступать Pt, Pd, Rh или их сочетания с диаметром частиц порядка 10 нм [276, 277]. Такие материалы обеспечивают высокоэффективную очистку газов (например, 80% превращение CO при температурах 170–220 °С), отличаются высокой экономичностью, а их производство экологически безвредно и не требует применения дорогостоящих систем очистки [275–277]. На основе этих разработок налажен промышленный выпуск высокоэффективных катализаторов для очистки отработавших газов автотранспорта и предприятий с использованием нанокompозитов в виде системы гетерогенных многослойных покрытий (слои CeO₂, Al₂O₃ + CeO₂, Pt + Al₂O₃ + CeO₂, Pt–Pd–Rh) на керамических или металлических блочных носителях с сотовой структурой, отличающейся низким газодинамическим сопротивлением [278, 279]. Выпускаемые катализаторы обладают большим ресурсом, высокими термостабильностью и каталитической активностью и могут эффективно работать до температуры 1000 °С.

Наблюдаемое во многих странах мира бурное развитие технологии химического осаждения из газовой фазы искусственных алмазных пленок (CVD-технологии) объясняется уникальными характеристиками CVD-алмаза: рекордно высокие твердость (до 90 ГПа) и износостойкость, наивысший модуль упругости ($1,2 \cdot 10^{12}$ Н/м²), наименьший коэффициент теплового расширения при комнатной температуре (10^{-6} К⁻¹), оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до глубокого инфракрасного, химическая стой-

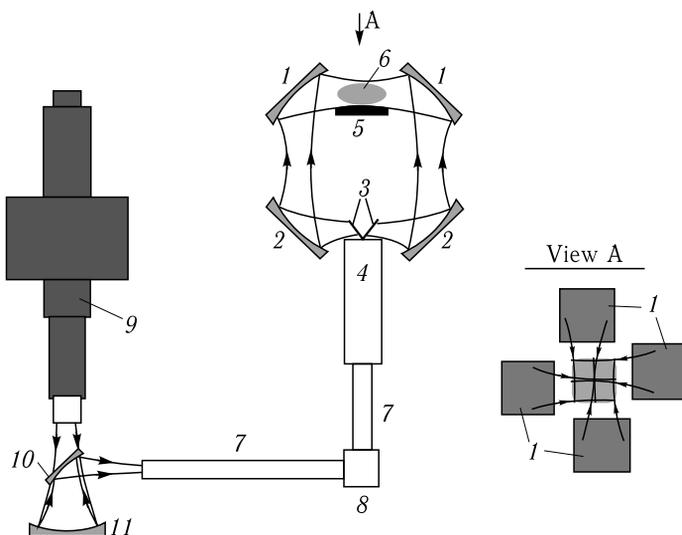
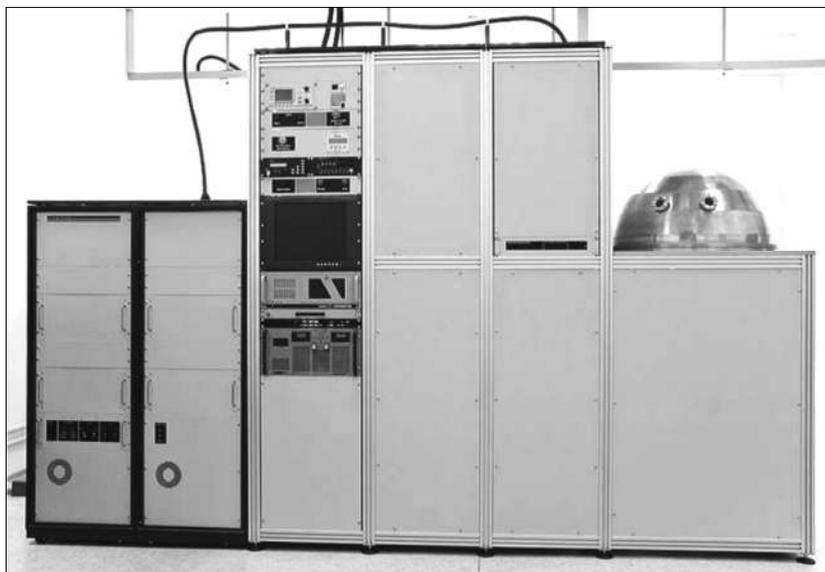


Рис. 8.45. Технологическая установка для плазмохимического осаждения алмазных пленок с СВЧ-излучением на частоте 28 ГГц и ее блок-схема: 1 — верхние фокусирующие зеркала, 2 — нижние фокусирующие зеркала, 3 — плоские зеркала, 4 — делитель волнового пучка, 5 — подложка, 6 — область плазмы, 7 — круглый гофрированный волновод, 8 — уголкового отражатель, 9 — гиротрон, 10 и 11 — модовый преобразователь [283]

кость к большинству агрессивных сред, высокая подвижность основных носителей, радиационная стойкость [280–283]. Среди разнообразной техники метод плазменного синтеза алмазных пленок с использованием плазмы газовых разрядов, поддерживаемых СВЧ-излучением, получил наибольшее распространение [280]. Одним из важных преимуществ такого метода является отсутствие загрязнений пленок от электродов, нитей или стенок камеры, поскольку плазма существует лишь около подложки и изолирована от стенок [280]. Плазма поддерживается СВЧ-излучением, которое имеет частоту 2,45 ГГц или 915 МГц, поэтому наибольшие диаметры выращенных алмазных пленок равняются 60–75 мм и 100–120 мм соответственно. В этих реакторах высококачественные алмазные пленки (имеющие коэффициент теплопроводности 1500–1800 Вт/м·К) в водород-метановых смесях выращиваются, как правило, со скоростью 1–2 микрона в час [281–283].

Учреждением Российской академии наук Институтом прикладной физики РАН и ЗАО НПП «ГИКОМ» была создана установка (рис. 8.45) в которой используется СВЧ-излучение более высокой частоты 28 ГГц, а формирование плазменного слоя около подложки осуществляется с помощью СВЧ-разряда в четырех пересекающихся пучках электромагнитных волн [283]. В области пересечения пучков образуется область усиленного поля, в которой происходит локализация и поддержание СВЧ-разряда над подложкой. Установка позволяет выращивать алмазные пленки со скоростью роста не менее 10 мкм/час на подложках диаметром до 100 мм. Такие скорости в 5–7 раз выше по сравнению со скоростями, достигаемыми при частоте 2,45 ГГц [283].

9. ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

Углерод является широко распространенным элементом. В твердом состоянии в природе он присутствует в виде графита и алмаза. Искусственно были созданы также такие модификации углерода, как карбин и лонсдейлит. Последний был также обнаружен в составе метеоритов. В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением лазерным лучом при длительности лазерного импульса 5 нс с поверхности вращающегося графитового диска, было обнаружено наличие кластеров (или многоатомных молекул) углерода (рис. 9.1) [284, 285].

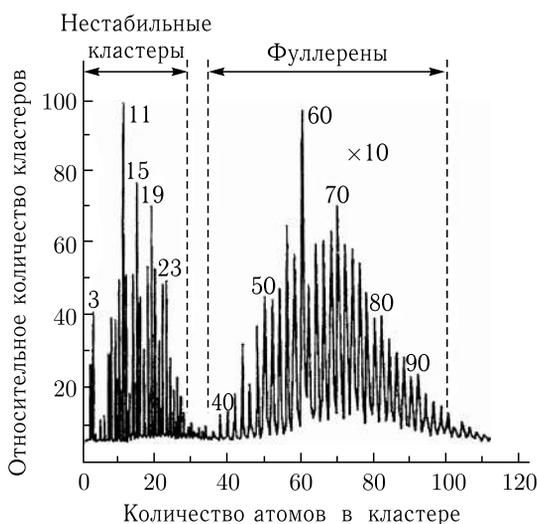


Рис. 9.1. Времяпролетный масс-спектр углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита [284, 288]

При последующих исследованиях этих образований выяснилось, что наиболее стабильными из обнаруженных соединений оказались молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов — C_{60} и C_{70} [286–289]. Молекула соединения C_{60} имеет сферическую форму, схожую с футбольным мячом, а C_{70} — ближе к эллипсоидной форме (рис. 9.2).

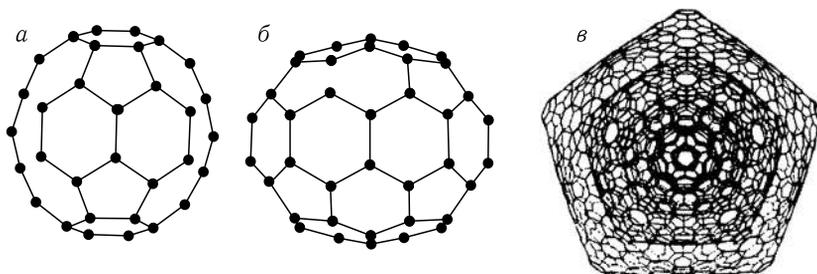


Рис. 9.2. Фуллереновые молекулы: а) C_{60} , б) C_{70} , в) прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [284–288]

9.1. Фуллерены

Фуллерены представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Название фуллеренов связано с именем известного американского архитектора и математика Фуллера [287]. Как архитектор он предложил строительные конструкции в виде многогранных сфероидов, предназначенные для перекрытия помещений большой площади, а как математик использовал системный подход к анализу структур различного происхождения и показал, что структура является самостабилизирующейся системой.

Фуллерены отличаются необычной кристаллографической симметрией и уникальными свойствами [178, 288, 289]. Все ковалентные связи у них насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Ван-дер Ваальса. Однако последних хватает, чтобы построить из сферических молекул кристаллические структуры. Такие материалы называются *фуллеритами*. Стабильные молекулы характеризуются цепными конфигурациями, формируемыми из пяти- и шестичленных колец.

В большинстве случаев у них углеродные атомы имеют три пространственные связи (подобно фрагментам решетки алмаза). Длина и углы между связями также характерны для структуры алмаза.

Классическим способом получения фуллеренов является испарение в вакууме углерода с получением перегретого (до 10^4 К) углеродного пара [285–289]. Затем перегретый пар интенсивно охлаждают в струе инертного газа (например, гелия). В результате происходит осаждение порошка, в котором присутствует значительное количество кластеров (молекулы) двух групп — малого размера с нечетным числом атомов углерода (до C_{25}) и большого размера с четным числом атомов (C_{60} и C_{70}). Далее с использованием, например, методов порошковой металлургии происходит их разделение. Тем более, что кластеры, относящиеся к первой группе, не являются стабильными образованиями.

Подбирая параметры процесса, возможно получение молекул и с большим числом атомов (C_{100} и более). В первых опытах графит испаряли сфокусированным солнечным лучом [290]. Источником нагрева может быть луч лазера или распыление с использованием технологий PVD.

Существует и ряд других методов [284, 287, 290]. Например, сжигание углеводородов, резистивный и высокочастотный нагрев графита в атмосфере инертных газов, испарение графитовых частиц в термической плазме при атмосферном давлении и др.

На практике наиболее часто используют метод испарения углерода в инертном газе с применением дугового разряда между двумя графитовыми электродами [289, 290]. На рис. 9.3 представлена схема типичной установки для получения фуллеренов с использованием дугового разряда [290]. В ней используется гелий или другой инертный газ. Перед напуском гелия давление в камере снижают до 10^{-3} – 10^{-2} Торр. Диаметр испаряемого электрода в 2–2,5 раза меньше диаметра неиспаряемого электрода. Скорость испарения можно регулировать. Процесс ведут как с использованием постоянного тока ($I = 60$ А), так и переменного ($I = 120$ А). Испарившийся графит осаждается на охлаждаемых стенках камеры из нержавеющей стали в виде сажи, которая содержит от 2 до 10% фуллеренов. Оптимизация технологического процесса под условия получения фуллеренов типа C_{60} и C_{70} (например, охлаждение стенок камеры и экранов не водой, а жидким азотом) позволяет довести их содержание до 25% [290]. Для отделения фуллеренов от сажи используют метод растворения ее в экстрагирующей жидкости и разделение и извлечение компонентов смеси в экстракторе путем перевода их из одной фазы в другую. Фуллерены, различающиеся между собой количеством атомов углерода, разделить вследствие близости их свойств, в том числе растворимости и адсорбируемости, довольно сложно. Для этого используется метод колоночной жидкостной хроматографии [285, 291].

Молекулы C_{60} могут быть основой полимерной цепи. В частности, путем ультрафиолетового облучения тонкой пленки фуллерита была получена полимерная пленка, которая отделялась от подложки и обладала пластичностью. Молекулы в такой пленке были расположены так, что расстояние между ними было меньше на 0,01 нм, чем в решетке фуллерита. Также подобные пленки получали воздействием на пленки C_{60} и C_{70} плазмой высокочастотного газового разряда или пучком электронов с энергией 3–1500 эВ. Полученные полимеры в диапазоне температур 300–500 К обладают полупроводниковыми свойствами. Отжиг при температурах 400–500 К приводит к разрушению химической связи между молекулами фуллерена и восстановлению кристаллической структуры [290]. Возможность соединения двух фуллереновых молекул в димер или полимеризации исходной структуры мономеров существует и при использовании высокого давления или лазерного облучения.

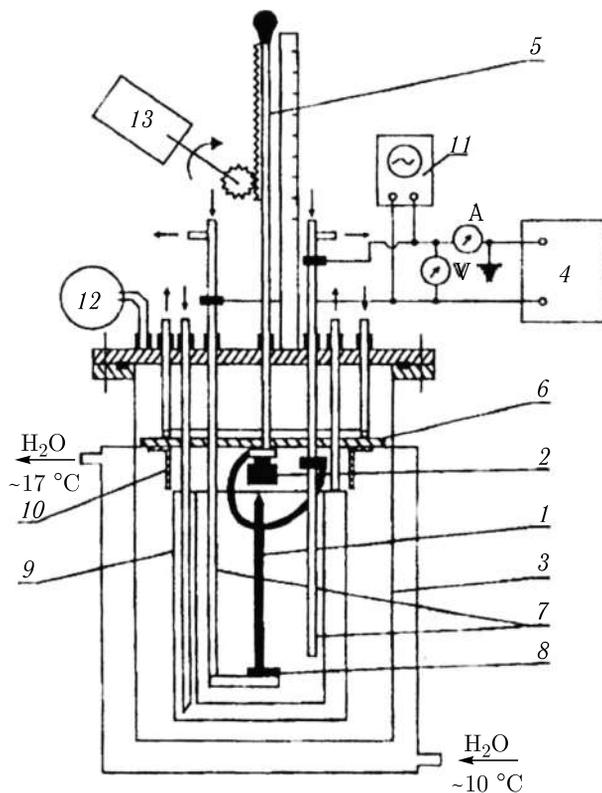


Рис. 9.3. Схема установки для получения фуллеренов с использованием дугового разряда: 1 — испаряемый графитовый электрод, 2 — неиспаряемый графитовый катод, 3 — водоохлаждаемая камера, 4 — источник тока, 5, 13 — система регулировки зазора между электродами, 6 — водоохлаждаемый медный экран, 7, 8 — система токоподводов, 9, 10, 12 — система откачки воздуха и подвода гелия, 11 — контрольные приборы [290]

Молекулы C_{60} , как отмечалось, могут образовывать твердые кристаллы — фуллериты [285, 292–294]. Их можно выращивать из раствора фуллеренов в бензоле. При температуре 300 К такие кристаллы имеют ГЦК решетку со стороной куба 1,417 нм (рис. 9.4). Плотность фуллеритов — $1,697 \text{ г/см}^3$ (у графита $2,3 \text{ г/см}^3$, а у алмаза $3,5 \text{ г/см}^3$). Фуллерен C_{70} также образует фуллерит, имеющий ГПУ решетку с параметрами $a = 1,063 \text{ нм}$ и $c = 1,739 \text{ нм}$. Твердый C_{70} синтезируют из раствора толуола.

В последнее время экспериментальные исследования подтвердили существование так называемого «кубического графита», который, как предполагают, представляет собой кубический фуллерит C_{24} (рис. 9.5) [291]. Фуллерен C_{24} представляет собой многогранник, образованный

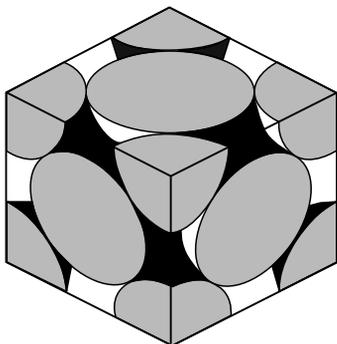


Рис. 9.4. Элементарная ячейка ГЦК решетки фуллерита [290]

из шести квадратов и восьми гексагонов, с простой кубической решеткой, в которой молекулы C_{24} связаны между собой ковалентными связями, возникающими между смежными квадратными гранями.

Фуллериты на основе C_{60} являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны от 1,5 до 1,95 эВ. За счет индуцирования дырочной сверхпроводимости и легирования кристаллов можно добиться заметного роста температуры сверхпроводящего перехода [178, 290]. Например, за счет легирования C_{60} соединением Bg_3CN удалось повысить температуру перехода до $T_c = 117$ К.

Поскольку молекулы C_{60} в фуллеритах связаны между собой вандер-ваальсовыми силами, то имеется возможность синтеза их соединений, имеющих атомы внедрения других элементов. Такие соединения называют интеркалированными соединениями или *фуллеридами* [178, 290]. Они имеют ГЦК решетку с тетраэдрическими и октаэдрическими порами. При заполнении всех трех полостей твердого C_{60} атомами металла у него появляются металлические свойства. Фуллериды типа K_xC_{60} и Rb_xC_{60} являются сверхпроводниками. При получении

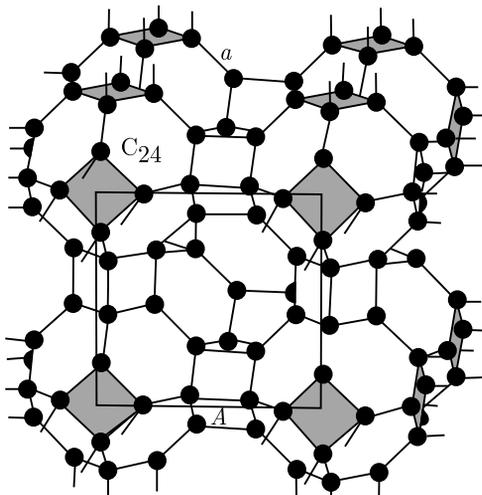


Рис. 9.5. Элементарная ячейка простой кубической решетки из молекул фуллерена: A — постоянная решетки, a — длина связи в молекуле [290]

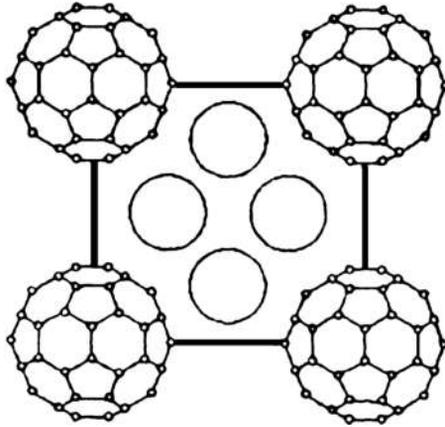


Рис. 9.6. Схема грани ОЦК решетки для фуллерида типа Me_xC_{60} [290]

насыщенных легирующими элементами фуллеридов типа Me_xC_{60} решетка может меняться на ОЦК (рис. 9.6).

В настоящее время научились получать легированные фуллерены путем добавления к их молекулам других атомов или молекул, в том числе и помещением атома легирующего элемента во внутренний объем молекулы. Молекулы фуллерена, у которых внутри закрытой атомами углерода полости размещаются один или несколько атомов других элементов, часто называют эндоэдральными структурами или комплексами [294]. Если внутри расположены атомы металла, то такие комплексы называют металлофуллеренами. Для получения металлофуллеренов используют, в частности, лазерное испарение графита, содержащего оксиды металлов, например оксиды La, Y или Sc [291, 294].

Для получения тонких композитных пленок (с толщиной 200–600 нм) на основе фуллереновой матрицы используется метод вакуумного термического напыления смеси заданного состава на подложки, например на GaAs (рис. 9.7) [179,180]. Смесь порошка C_{60} с чистотой 99,98% и CdTe была приготовлена путем их совместного измельчения до 1 мкм и спекания при температуре 300 °С. Напыление проводили в вакууме при давлении 10^{-6} Торр и температуре подложки около 160 °С. Полученные пленки не имели заметных пространственных неоднородностей химического состава.

В 1992 г. был открыт еще один тип углеродных частиц — так называемые «углеродные луковицы» [290]. Они образуются при облучении углеродных частиц (сажа, алмазы, фуллерены, углеродные трубки) интенсивным электронным пучком и представляют собой многослойные шарообразные частицы, однако их устойчивость очень слабая и они быстро разрушаются.

Фуллерены отличаются высокой химической стойкостью, сохраняют температурную стабильность до 1700 К (C_{70}), а их интенсивное окис-

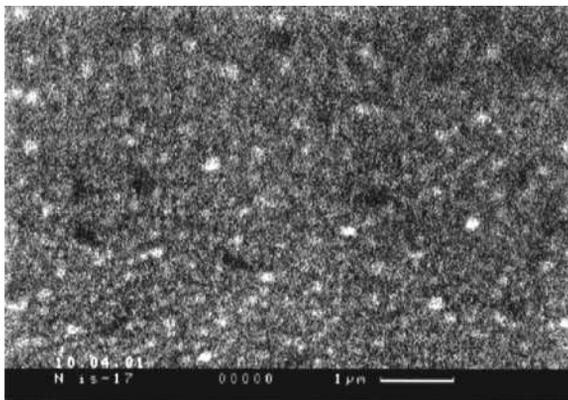


Рис. 9.7. Поверхность пленки «фуллерен C_{60} –40 % CdTe» [95]

ление начинается после 500 К [290]. В химических реакциях молекула фуллерена проявляет себя как слабый окислитель.

Очень большая твердость фуллеренов позволяет производить из них фуллеритовые микро- и наноинструменты для обработки и испытаний сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов. Например, фуллеритовые пирамидки из C_{60} используются в атомно-силовых зондовых микроскопах для измерения твердости алмазов и алмазных пленок. Микротвердость монокристаллического C_{60} составляет примерно от 150 до 200 МПа, а у алмазов эта величина колеблется, как правило, в диапазоне от 70 до 140 МПа [290]. Модификации фуллеритов, полученные при использовании давления, также достигают твердости алмаза, имеют значения модуля упругости выше, чем у алмаза (300–400 ГПа) и отличаются значительной пластичностью при высоких температурах.

Значительный потенциал фуллереноподобные материалы имеют в триботехнике. Особенно перспективным в этой области является использование полинанокристаллических алмазов и алмазоподобных покрытий, а также сверхтвердых веществ на базе фуллеренов (например, сфероподобных молекул C_{60}) и фуллеритов (легированных фуллеренов, например Fe_xC_{60}) [8].

Начинается широкое применение фуллереновых материалов в качестве армирующей фазы в композиционных материалах конструкционного и триботехнического назначения. Так, композиты с матрицами на базе Fe или Co с добавками 4–10 % фуллеритовых частиц ($C_{60} + C_{70}$) в условиях сухого трения по стали-45 показали примерно в 4 раза большую износостойкость по сравнению со сталями ШХ15 и Х12М и очень низкий коэффициент трения 0,11–0,17, близкий по величине к значениям, характерным для алмазоподобных пленок [295, 296]. Был получен нанокomпозиционный материал на основе углеродного поли-



Рис. 9.8. Покрытие на основе углеродного полимера для подшипников гирокомпасов [299]

мера с монокристаллической структурой на поверхности закаленной стали, который в паре с твердым сплавом имеет достаточно низкий коэффициент трения, мало изменяющийся в широком диапазоне нагрузок. Довольно высокие давления, развиваемые в контакте пары трения, не привели к появлению дефектов покрытия, что говорит о его высоких несущей способности и износостойкости. Полученные покрытия сохраняют антифрикционный эффект даже в жестких условиях сухого трения. Разработанные материалы обеспечивают уменьшение коэффициента трения и высокую износостойкость в трибологическом узле по сравнению с аналогичными узлами трения без покрытия или покрытых традиционными алмазоподобными пленками на основе углерода с аморфной структурой [297, 298]. Полученное углеродное покрытие было использовано для улучшения эксплуатационных свойств гирокомпасов (рис. 9.8) [299].

Композиты, армированные углеродными нановолокнами и фуллеренами, рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях ударных динамических воздействий, в частности для брони и бронезилетов [8].

Фуллерены также широко исследуются как материалы для электронно-оптической области применения [178, 289, 292, 293]. Фуллерены и соединения на их основе являются перспективными материалами для создания наноструктур. Так, в [293] показано, что фуллереновые пленки могут быть использованы для создания двумерных фотонных кристаллов. Оптические свойства фуллереновых пленок можно изме-

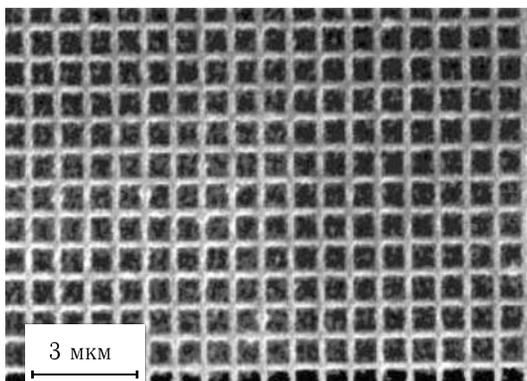


Рис. 9.9. Наноразмерная сетчатая структура с периодом порядка 780 нм, полученная из пленки C_{60} -15 мас. % CdTe [179, 180]

нять за счет введения в них добавок полупроводниковых материалов, например CdSe и CdTe [178–180, 293]. Имеются данные о том, что композитные фуллереноосновные пленки C_{60} -CdTe при содержании 15...20 мас. % CdTe являются основой для получения регулярных наноструктур с заданными оптическими свойствами (рис. 9.9) [179, 180].

Корпорация «Мицубиси» использует фуллерены при производстве аккумуляторных батарей, основанных на реакции присоединения водорода [290]. Аккумуляторы на фуллеренах способны запастись примерно в 5 раз больше водорода по сравнению с металлгидридными никелевыми аккумуляторами, характеризуются меньшим удельным весом и более высокой экологической безопасностью. В частности, такие аккумуляторы планируется использовать для ноутбуков, смартфонов, слуховых аппаратов и кардиостимуляторов.

Эндоэдральные комплексы редкоземельных элементов на основе тербия, гадолиния или диспрозия обладают большими магнитными моментами и перспективны для создания запоминающих устройств со сверхвысокой информационной плотностью, так как фуллерен, внутри которого расположен атом такого элемента обладает свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять изменением внешнего магнитного поля [294].

Наноструктурные пленки углерода [300] и композиционные нанопленки на основе углерода и Si, SiO_x , SiN_x [301] также обладают хорошей биосовместимостью, химической, термической и механической стойкостью и поэтому их перспективно использовать для узлов биосенсоров, протезов и имплантатов. С помощью ультразвука были созданы молекулярно-коллоидные суспензии воды и кластеров из молекул C_{60} или из кристалликов фуллерита размером 2–3 нм [299]. Такие суспензии устойчивы более года и могут применяться для доставки активных веществ к больным органам по кровеносной системе. Например, для

доставки противораковых медицинских препаратов считаются перспективными суспензии на основе эндоэдральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами.

9.2. Нанотрубки

Начало исследований по возможности получения углеродных волокон относится к 70-м годам 20 века [14, 302]. В частности, получали волокна диаметром менее 10 нм путем разложения углеводородов в газовой фазе при высокой температуре. В 1991 г. японский ученый Сумио Ииджима из NEC Corporation при изучении осадка, образованного на катоде при распылении графита в электрической дуге, обнаружил в нем полые нити и волокна, диаметр которых не превышал нескольких нанометров, а длина находилась в диапазоне от нескольких долей до нескольких единиц мкм [303]. Каждая такая нить представляла собой трубку, состоящую из одного или нескольких слоев гексагональной сетки атомов углерода (рис. 9.10, 9.11).

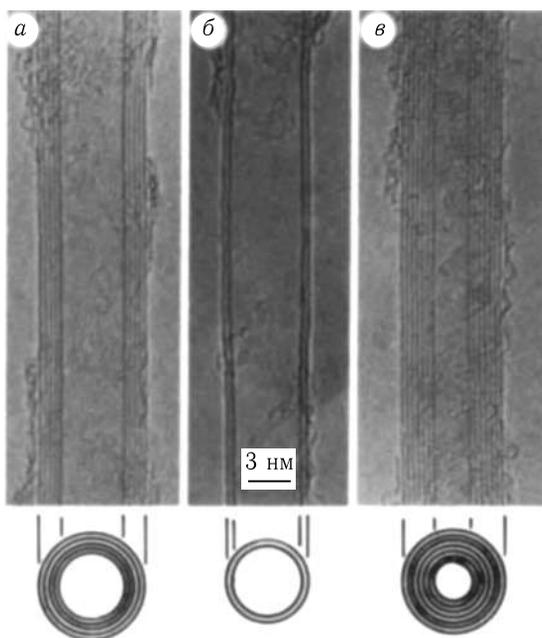


Рис. 9.10. Структура многослойных нанотрубок, полученных С.Ииджимой: а) пятислойная трубка с внешним диаметром 6,7 нм, б) двухслойная трубка с внешним диаметром 5,5 нм, в) семислойная трубка с внешним диаметром 6,5 нм и внутренним минимальным диаметром 2,2 нм; темные линии на изображении соответствуют плоскости (002) решетки графита [303]

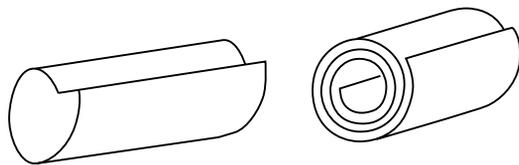


Рис. 9.11. Схемы однослойных и многослойных трубок на основе модели «свертывания» гексагонального слоя графита [303]

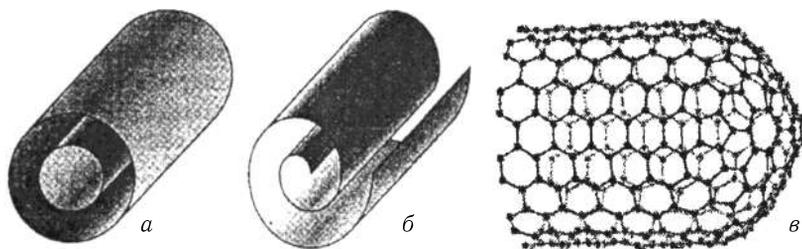


Рис. 9.12. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а) «матрешка», б) «сверток», в) атомарная структура однослойной нанотрубки [4]

Впоследствии были получены трубки со структурой не только в виде «матрешки», но и в виде «свертка» (рис. 9.12) [4], а также в виде смешанных конфигураций [14]. Свойствами таких трубок можно в определенной мере управлять путем изменения их хиральности, т.е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси. Поверхность нанотрубок образована, как и в случае фуллеренов, из шестиугольников, в вершинах которых располагаются атомы углерода. Верхние концы углеродных нанотрубок, как правило, закрыты однослойными или многослойными полусферическими «крышками», каждый слой которых представляет собой набор шестиугольников и пятиугольников, образованных атомами графита [290]. Их структура напоминает структуру половинки молекулы фуллерена (рис. 9.13). Структуру углеродных трубок можно описать и как результат встраивания дополнительных углеродных колец в сферообразную молекулу соответствующего фуллерена [14]. При этом в зависимости от вектора свертки нанотрубок можно получить следующие конфигурации: «креслообразную» (разрезание фуллерена C_{60} перпендикулярно оси 5-го порядка), «зигзагообразную» (разрезание молекулы фуллерена C_{70} перпендикулярно оси 3-го порядка) и «хиральную».

Механизмы роста углеродных нанотрубок до конца еще не изучены. Существует довольно много моделей механизма формирования нанотрубок, но у всех моделей нет полного совпадения с экспериментальными данными [14]. Достаточно близка к данному эксперимента модель, предполагающая рост нанотрубок путем присоединения атомов углерода к краю растущей незамкнутой трубки на частице катализа-

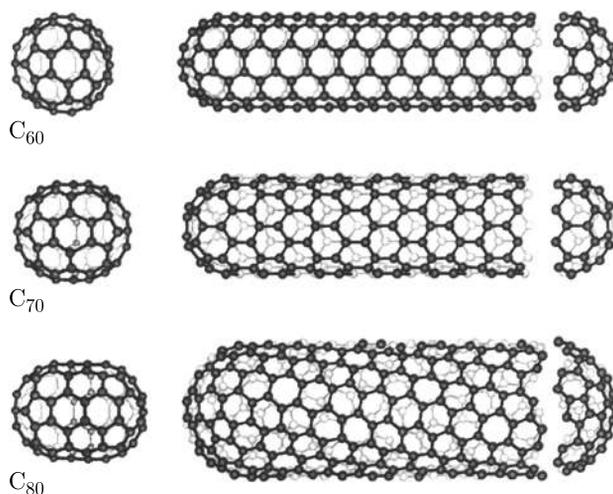


Рис. 9.13. Схема, иллюстрирующая получение углеродных нанотрубок различной конфигурации в зависимости от производного фуллерена: C₆₀ — «креслообразная», C₇₀ — «зигзагообразная», C₈₀ — «хиральная» [14]

тора (т.н. «scooting growth») [14]. В данном случае имеется в виду, что зарождение фуллереновой полусферы происходит на поверхности катализатора (Ni или Co), и предполагается, что атомы катализатора могут передвигаться вдоль края растущей нанотрубки, способствуя встраиванию адсорбирующихся атомов углерода в структуру каркаса с формированием новых гексагональных колец. Образование на растущем конце трубки фуллереновой полусферы приводит к прекращению роста. Следует отметить, что пока не известны методы синтеза углеродных нанотрубок без применения катализаторов [14]. В качестве последних используют Co, Ni, Fe, Y и др.

Для получения углеродных нанотрубок используются методы испарения и электрохимический метод.

В одном из первой группы методов испарение углерода происходит путем распыления графитового электрода в плазме дугового разряда с напряжением 15–25 В и плотностью тока 100–150 А/см² в атмосфере гелия с давлением порядка 500 Торр [291, 305]. В отличие от установки для синтеза фуллеренов используется зазор между графитовыми анодом и катодом величиной несколько мм [14]. Продукты распыления конденсируются на поверхности более холодного катода и, частично, на охлажденных стенках камеры в виде аморфной сажи, фуллеренов и углеродных нанотрубок. Формирование нанотрубок происходит только в центре катода, поэтому производительность процесса во многом определяется диаметром катода. При использовании цилиндрических электродов диаметром 12,5 мм 90% массы анода осаждается на катоде. Максимальный выход нанотрубок из прикатодной сажи составляет

примерно 60 % [14]. В обычных условиях образуются преимущественно многослойные трубки длиной примерно 40 мкм, ориентированные перпендикулярно плоскости катода и собранные в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм, которые регулярным образом покрывают поверхность катода, образуя сотообразную структуру [290]. Пучки связаны силами Ван-дер-Ваальса, а между ними располагается сажа, содержащая отдельные нанотрубки. В присутствии катализатора протекает синтез одностенных трубок длиной в основном не более 1 мкм [290]. Схема установки для получения углеродных нанотрубок показана на рис. 9.14. Для очистки и разделения углеродных трубок от сажи и друг от друга применяют ультразвуковое диспергирование водной суспензии с последующей обработкой на центрифуге [291] или селективное окисление (сажа и графитовые частицы обладают большей реакционной способностью по сравнению с нанотрубками и поэтому быстрее окисляются) [14]. К недостаткам метода дугового распыления можно отнести сильную неоднородность трубок по размерам и хиральности, а к достоинствам — достаточную производительность (несколько граммов в час), структурную однородность и высокую прочность получаемых трубок [14].

Другим методом, применяемым для получения углеродных нанотрубок испарением графита, является испарение лазерным лучом, при котором подогреваемый до температуры 1200 °С графитовый стержень облучается импульсным лазерным излучением (рис. 9.15) [14, 290]. Пары графита переносятся потоком инертного газа (аргона) к поверхности водоохлаждаемого медного коллектора, где и происходит их осаждение. Осадок содержит сажу, кластеры частиц углерода, фуллерены и многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 0,3 мкм [290]. Если в графитовую мишень добавить 0,5 % никеля и кобальта, то будут формироваться однослойные нанотрубки, связанные силами Ван-дер-Ваальса в пучки (рис. 9.16, а) [14].

Для получения углеродных нанотрубок может также использоваться метод каталитического пиролиза углеводородов [290]. Процесс проводят, помещая легколетучие углеродсодержащие прекурсоры типа этилена, ацетилен, метана или пропилена в трубчатую печь при более низкой температуре ниже, а затем подают этот прекурсор в зону печи с температурой 600–1000 °С, где он разлагается, и выделившийся углерод осаждается на катализаторе с формированием нанотрубок (рис. 9.16, б) [14]. Катализатор представляет собой носитель из оксида алюминия с покрытием из железа, кобальта и/или никеля. Недостатком метода является большое количество дефектов в нанотрубках вследствие низких температур роста. Добавление в реактор паров воды позволило снизить число дефектов и увеличить выход однослойных нанотрубок до 99,9 % за счет окислительного влияния воды на слабо-связанные атомы углерода в саже и неустойчивых кластерах [14].

Электрохимический метод получения углеродных нанотрубок реализуется путем помещения графитового стержня-анода в полый гра-

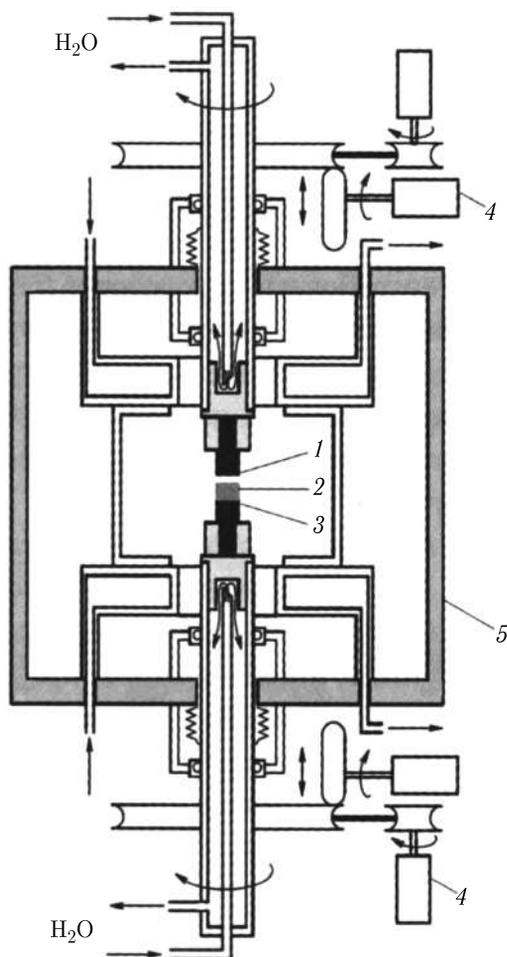


Рис. 9.14. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом испарения графита дуговым разрядом: 1 — графитовый анод, 2 — осадок, содержащий сажу и нанотрубки, 3 — графитовый катод, 4 — устройство для поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне, 5 — водоохлаждаемая камера (стрелками показано направление подачи охлаждающей воды) [290, 304]

графитовый анод, заполненный электролитом LiCl, и нагрева системы до 600 °С пропусканием в течение нескольких минут тока величиной 3–5 А [14]. В результате можно получать на катоде осадок с содержанием 20–30 % многослойных углеродных нанотрубок. При других значениях плотности тока в осадке будет только сажа, а малая продол-

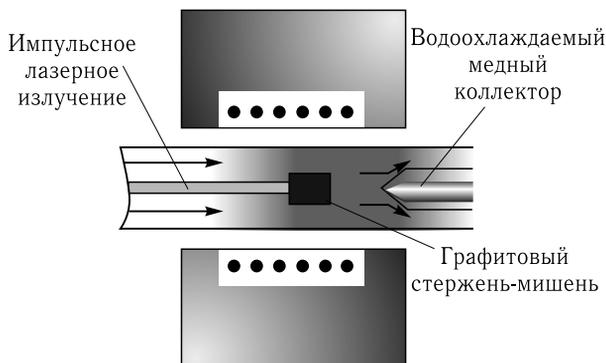


Рис. 9.15. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом лазерного испарения [14]

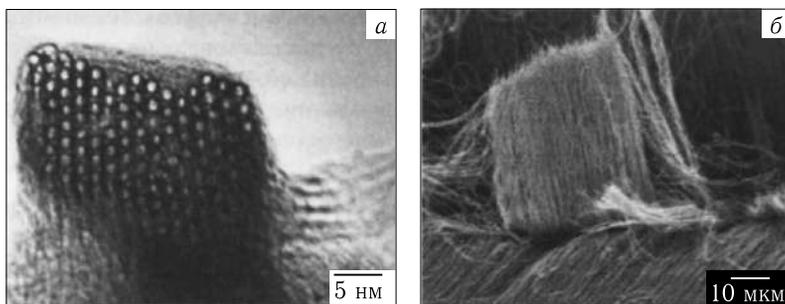


Рис. 9.16. Пучки углеродных нанотрубок, полученные различными методами: а) однослойные нанотрубки, полученные лазерным испарением графитового стержня, содержащего катализаторы, б) нанотрубки, полученные крекингом углеводородов [14]

жительность процесса будет приводить к получению эндоэдральных фуллеридов [14]. Однослойные трубки этим методом пока не получали.

Для углеродных нанотрубок существует возможность заполнения внутренней полости другим веществом и получения так называемых интеркалированных нанотрубок. Один из методов получения интеркалированных нанотрубок основан на пропитке с использованием капиллярного эффекта, который (по аналогии с методами пропитки, используемыми в порошковой металлургии) можно усилить за счет увеличения давления жидкого пропитывающего вещества и/или введением веществ, снижающих поверхностное натяжение на границе раздела «углерод–внедряемое вещество». В литературе отмечается, что для успешного получения интеркалированных нанотрубок методом пропитки необходимо, во-первых, использовать трубки с открытыми концами или проводить специальные мероприятия по удалению закрытых концов, и, во-вторых, обеспечить величину поверхностного

натяжения менее значения $200 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ [14]. Описываемым методом, в частности, получали нанотрубки, заполненные галлием, Fe, Co, Ni, Bi, Mn, галогенидами, селенидами и сульфидами Cg, Ag, Cd, Zn, Pb, Te [14].

Наряду с углеродными нанотрубками к настоящему времени синтезирован и ряд других веществ с тубулярной наноструктурой [304]. В частности, были синтезированы частицы дисульфида вольфрама и других дихалькогенидов, нанотрубки B-N, B-C-N, были предложены методы преобразования углеродных нанотрубок в карбидные путем их реакции с летучими оксидами или/и галогенидными частицами. Следует отметить, что методы синтеза нанотрубок и наностержней из других веществ очень сходны с методами синтеза углеродных нанотрубок: трубки из дисульфида вольфрама были получены при напылении тонкой пленки, а B-C-N-трубки получают дугowym испарением смеси борного и графитового порошков в атмосфере азота [290]. B-C-N-трубки имеют диаметр 100–150 нм и получаются более длинными по сравнению с углеродными нанотрубками. Также B-C-N-трубки получают дугowym испарением в среде гелия с использованием графитового анода с помещенным в него стержнем из B-N [305]. Нановолокна и нанотрубки системы $V_xC_yN_z$ можно получить и методом пиролиза $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$ при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ на катализаторе (порошке кобальта) [291]. Структура B-C-N-нанотрубок может иметь слои, состоящие как из всех трех элементов, так и, в ряде случаев, представлять собой «сэндвич» с углеродными слоями, разделенными слоями B-N [290].

Путем нагрева аморфного BN до 1100°C удавалось получить достаточно протяженные тубулярные B-N-структуры диаметром до 3 нм и длиной до 100 мкм, а путем протекания азота или NH_3 через катализатор при температуре 1100°C — нанотрубки нитрида бора меньшей длины, но имеющие диаметр около 100 нм и очень сходные по своей структуре с углеродными нанотрубками [304]. Также нитрид-борные нанотрубки можно получать и методом дугowego испарения в атмосфере гелия с использованием анода в виде стрежня из гексагонального нитрида бора [304]. Еще одним методом получения тубулярных частиц нитрида бора, отличающихся скрученной замкнутой структурой, является облучение BN высокоинтенсивным пучком электронов [291].

Устойчивые тубулярные структуры были синтезированы для оксидов, сульфидов и селенидов таких металлов, как Mo, W, Ta, Ti, а также для SiO_2 , TiO_2 и BN (рис. 9.17) [14]. Для синтеза подобных неорганических трубок обычно применяют гидролиз металлоорганических соединений в смеси с поверхностно-активными веществами (ПАВ) [14]. ПАВ в данном случае играют роль зародыша-шаблона для образования нанотрубок, так как могут образовывать цилиндрические нанобъекты одинакового радиуса (мицеллы) [14]. Вместо мицелл из ПАВ могут также применяться вирусы, ДНК, а также собственно углеродные нанотрубки.

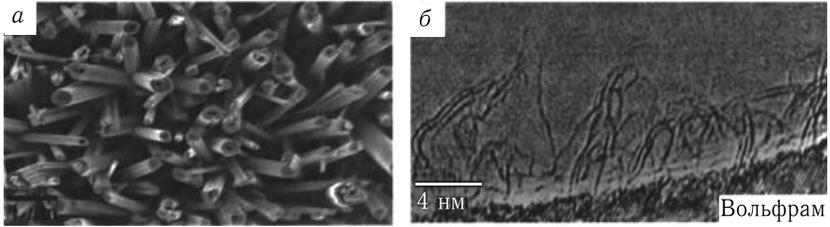


Рис. 9.17. Примеры неуглеродных тубулярных наноструктур: а) WO_x , б) BN [14]

Химический метод получения тубулярных наноструктур оксигидроксидов металлов основан на гидролизе хлоридов типа $GaCl_3$, $InCl_3$, $AlCl_3$ с наложением ультразвука для предотвращения слипания слоев [14].

Нанотрубки обладают уникальным сочетанием физических и механических характеристик. Так, углеродные нанотрубки обладают высокими значениями прочности и модуля упругости в сочетании с хорошими значениями теплопроводности и электропроводности (табл. 9.1) при практически полном отсутствии структурных дефектов [14]. Так как значения модуля упругости и предела прочности на разрыв у отдельной трубки превосходят эти значения для сталей более чем на порядок, в то время как величина плотности в 6 раз ниже, то получение достаточно длинных жгутов из углеродных нанотрубок позволит создавать уникальные конструкционные материалы, в том числе канаты и провода. Благодаря возможности получения из сверхдлинных (до 30 см) нанотрубчатых пучков пряжи появились перспективы изготовления и использования сверхпрочной ткани из нанотрубок, которая может применяться для защитных конструкций, бронезилетов и для экранирования от электромагнитного излучения [290].

Таблица 9.1. Некоторые физические и механические характеристики углеродных нанотрубок [14]

Модуль упругости Юнга	1000–1400 ГПа
Предел прочности на разрыв	30–100 ГПа
Теплопроводность вдоль трубки	6000–7000 Вт/(м·К)
Электросопротивление при 300 К	10^{-4} – $3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см
Максимальная пропускаемая плотность тока	10^7 – 10^9 А/см ²
Удельная поверхность открытых однослойных нанотрубок	более 1000 м ² /г

В ряде случаев можно создавать волокна из нанотрубок, обладающие рекордной электропроводностью при комнатных температурах [14].

Получают углеродные нанотрубки как с металлическим типом проводимости, так и с заданной запрещенной зоной. Соединение двух таких трубок с различной хиральностью (т. е. скрученностью кристаллической решетки относительно оси трубки) образует нанодиод, а трубка, лежащая на поверхности окисленной кремниевой пластины, — канал полевого транзистора (рис. 9.18) [4].

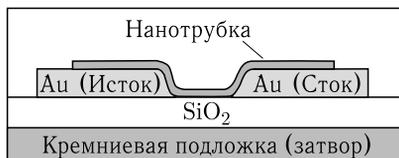


Рис. 9.18. Схема полевого транзистора на основе углеродной нанотрубки диаметром 1,6 нм [4]

Набор нанотрубок с заданным внутренним диаметром может служить основой для создания молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости. Композиционные материалы с использованием углеродных нанотрубок будут иметь весьма важное значение в качестве защитных экранов от излучения [2, 4].

Углеродные нанотрубки, заполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC, NbC, MoC), могут использоваться в качестве сверхпроводников [8]. Температура перехода в сверхпроводящее состояние была в интервале 80–93 К. Углеродные нанотрубки, наполненные железом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y , применяются в магнитных чернилах и тонерах [8].

По литературным данным [290, 302, 304] в настоящее время на основе нанотрубок создаются электроды химических источников тока, безопасные накопители водорода, оптические фильтры, высокопрочные композиционные материалы конструкционного и антифрикционного назначения, зонды туннельных и атомно-силовых микроскопов. В частности, из углеродных нанотрубок, интеркалированных галлием, были изготовлены термометры, имеющие линейную зависимость показаний температуры в диапазоне от 50 до 500 °С, а на основе резонансного контура в виде покрытого углеродными нанотрубками медного диска был создан высокочувствительный газовый сенсор [290].

Фирмы Samsung и Motorola приступили к созданию крупногабаритных плоских дисплеев и панелей отображения видеoinформации с высоким качеством изображения, основанных на использовании нанотрубок [304]. Например, уже создан дисплей с диагональю более 500 дюймов и толщиной 1 дюйм.

Углеродные нанотрубки являются перспективным наполнителем для изготовления нанокомпозитов на основе полимерной матрицы. Так, введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к увеличению механических свойств материала и повышению трещиностойкости (рис. 9.19), а также появлению электрической проводимости [305]. Углеродные нанотрубки, обладая большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к слипанию, или агломерированию в агрегаты размером до нескольких сотен микрометров, что негативно отражается как на механических, так и на физических свойствах ком-

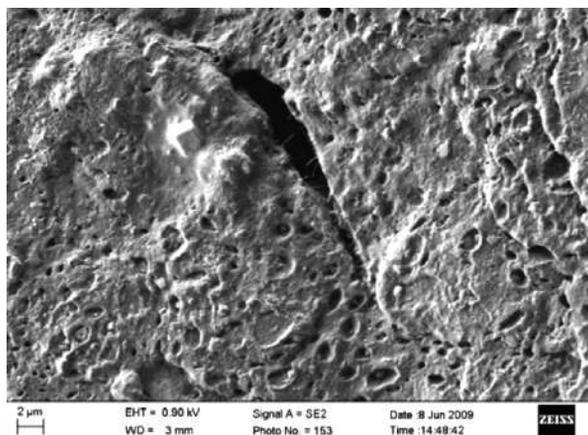


Рис. 9.19. Вид излома образца из эпоксидной смолы, армированной углеродными нанотрубками [305]

позита. Для предотвращения агломерирования на армированный полимер в жидком состоянии перед затвердеванием накладывают в течение 10–15 мин ультразвуковые колебания [305].

Композиты на основе полипропилена, армированные углеродными нанотрубками, также рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов [306–308]. В работе [308] была рассмотрена зависимость ударной вязкости, предела текучести и модуля упругости от содержания армирующих нанотрубок для полимерных композитов на основе полипропилена марки Каплен 01030 и многослойных углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 130–150 м²/г, числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм. Смешение компонентов производилось в двухшнековом экструдере-смесителе с диаметром шнеков 25 см, с вращением шнеков со скоростью 25 об/мин при температуре от 190 до 230 °С. Далее методом литья под давлением с последующим кондиционированием изготавливались образцы для механических испытаний. У полученных композитов исследовались: ударная вязкость по Шарпи; модуль упругости и предел текучести при растяжении. Кривая «нагрузка-удлинение» получена при скорости перемещения зажимов 10 мм/мин. Результаты измерения ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом при энергии маятника 1 Дж представлены на рис. 9.20, а зависимость модуля упругости и предела текучести от концентрации углеродных нанотрубок — на рис. 9.21. На зависимостях имеется экстремум. Повышение механических характеристик при содержании наполнителя до 0,5 масс. % связывали с тем, что расположение нанотрубок в свободном объеме аморфной фазы полипропилена приводит к снижению сегментальной подвижности макромолекул полимера и увеличению площади поглощения энергии удара, а последу-

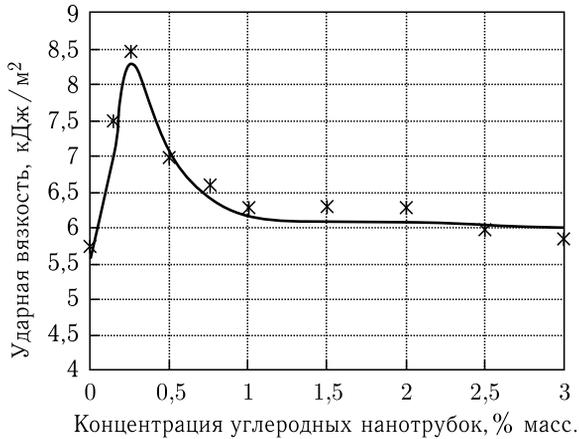


Рис. 9.20. Зависимость ударной вязкости по Шарпи от концентрации наполнителя для композита «Каплен 01030 — углеродные нанотрубки» [308]

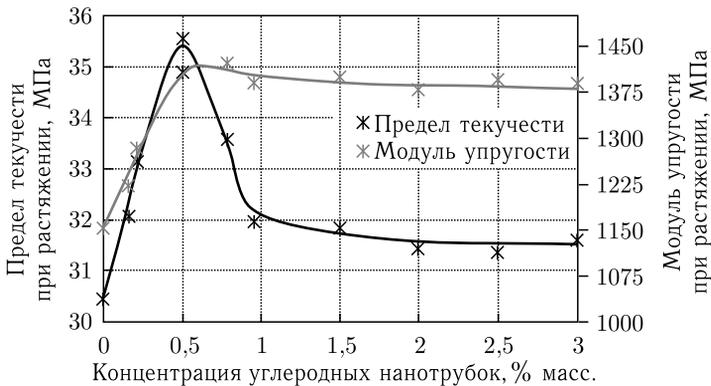


Рис. 9.21. Зависимость модуля упругости и предела текучести от концентрации наполнителя для композита «Каплен 01030 — углеродные нанотрубки» [308]

ощее снижение значений предела текучести и ударной вязкости — со снижением физических связей между кристаллами полипропилена при более высоких концентрациях наполнителя [307, 308]. Таким образом, в работе [308] было показано, что получение армированных углеродными нанотрубками полимерных композитов с высокими механическими характеристиками возможно при достаточно малых содержаниях наполнителя.

10. КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, НАНОПРОВОЛОКИ И НАНОВОЛОКНА

Использование технологии формирования тонких пленок, основанной на методах физического или химического осаждения в вакууме, позволяет получать пленочные наноструктуры малой толщины (до нескольких атомных слоев). При такой толщине пленок подвижность осаждаемых на подложку атомов в плоскости осаждения может быть очень высокой. В результате быстрой диффузии по поверхности, иногда дополнительно стимулируемой ионным облучением, более полно реализуется склонность наноструктур к образованию кластеров. Начинают реализовываться процессы самоорганизации, приводящие к возникновению нанообъектов — нульмерных или одномерных кластеров наночастиц или нанопор [4, 288]. Такие сверхмалые по размерам скопления обладают достаточно выраженными квантовыми свойствами (см. гл 3), и для них были приняты названия «квантовые точки», «квантовые ямы», «квантовые проволоки» или «нанопроволоки».

Существует возможность создания упорядоченной структуры из квантовых ям или точек. Такую сложную структуру можно получить, например, при чередовании процесса напыления активного материала, в ходе которого имеет место самоорганизация структуры, и процесса напыления слоев инертного материала (рис. 10.1) [4].

В работе [310] квантовые точки в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, получали с помощью последовательности циклов напыления островков InAs (рис. 10.2). Структуры, близкие к структурам квантовых ям и точек, могут получаться при нанесении эпитаксиальных слоев GaN толщиной 3–4 мкм на сапфировые подложки методом химического осаждения в вакууме с использованием металлоорганических соединений (рис. 10.3) [309].

Металлические нанопроволоки для электронных микросхем и нанопроволоки из точечных наночастиц («мушек») выращивают методом конденсации из паровой фазы на ступенчатых подложках [8].

Существует несколько вариантов технологий.

В соответствии с одним из них формирование нанопроволок происходит следующим образом (рис. 10.4). Частицы паровой фазы оседают на плоскости «ступенек». Под влиянием поверхностных сил они диффундируют по плоскости «ступеньки» в ее угол, где действуют силы от двух плоскостей. Процесс позволяет получать нанопроволоки

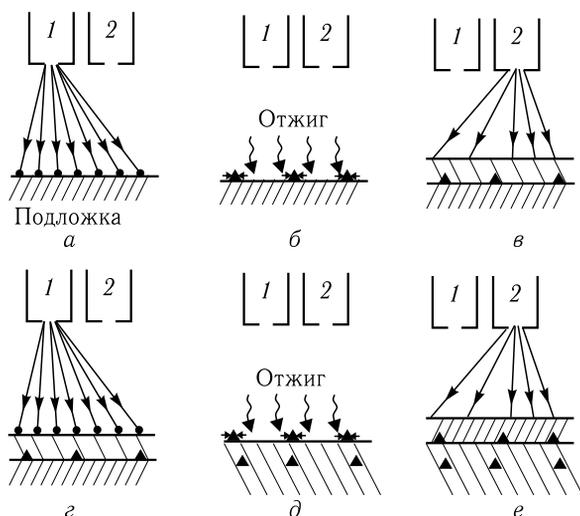


Рис. 10.1. Схема создания наноструктуры с квантовыми точками методом последовательного нанесения слоев инертного и активного материалов: 1 — источник атомов активного вещества, 2 — источник атомов инертного вещества, а-е — последовательность операций [4]

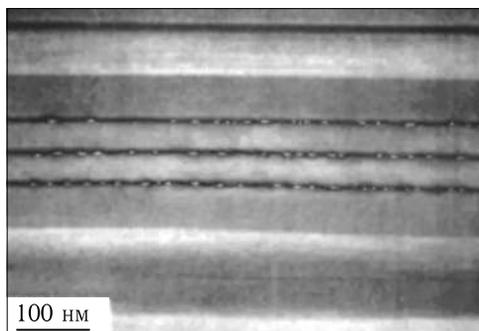


Рис. 10.2. Изображение квантовых точек в слоях InAs, расположенных между слоями GaAs, полученное с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [310]

с диаметром порядка 3 нм и нанополосы с шириной 20–60 нм. При этом необходимым условием для их получения является требование, чтобы поверхностная энергия материала подложки превышала поверхностную энергию материала формирующейся нанопроволоки. Например, медные нанопроволоки можно сформировать на подложке из молибдена. На вольфраме, имеющем еще более высокую поверхностную энергию по сравнению с молибденом, можно сформировать цепочки нано-«мушек».

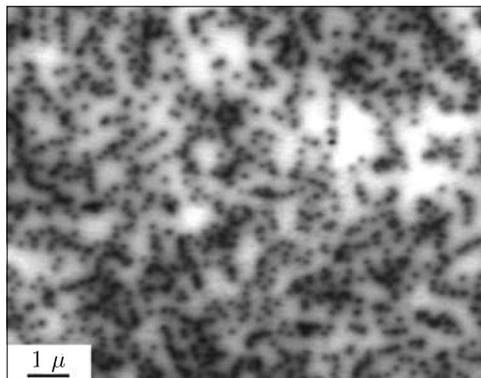


Рис. 10.3. Изображение поверхности эпитаксиального слоя GaN на сапфировой подложке [311]

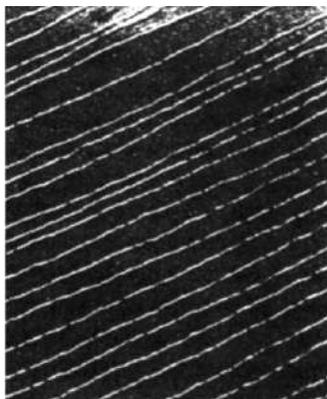


Рис. 10.4. Медные нанопроволоки диаметром 3 нм, полученные осаждением из паровой фазы на ступенчатую подложку из молибдена [8]

Другой вариант основан на методах селективной эпитаксии. В этом случае проволока формируется на «гребешке» подложки между двумя эпитаксиальными слоями. Таким образом получают нанопроволоки из полупроводников, например из сплавов InGaAs [8].

Еще одним вариантом технологии является метод лазерного облучения мишеней из смесей по схеме «пар — жидкость — твердое тело» (рис. 10.5). Например, облучением смесей Si + SiO₂, Si + Fe₂O₃, Ge + SiO₂, Ge + GeO₂ получают нановолокна кремния и германия в изоляционной оболочке из SiO₂ [8].

Пленочные технологии позволяют создавать не только нанопроволоки или нановолокна, но и «коврово-образные» наноструктуры с упорядоченным расположением нановорсинок одинаковой толщины и высоты (рис. 10.6). Такие структуры могут использоваться как сенсоры, элементы экранов высокого разрешения и т. п. [4].

Графитовые нановолокна считаются очень перспективными материалами для хранения водорода, так как имеют малую плотность и высокую способность к поглощению водорода. Методом термического разложения ацетилена в присутствии катализатора в виде палладиевой фольги были получены пучки таких волокон с сечением 50 и 25 мкм (рис. 10.7) [311]. Они могли адсорбировать водород при достаточно низком давлении 80 атм в количестве 17% от их собственного веса.

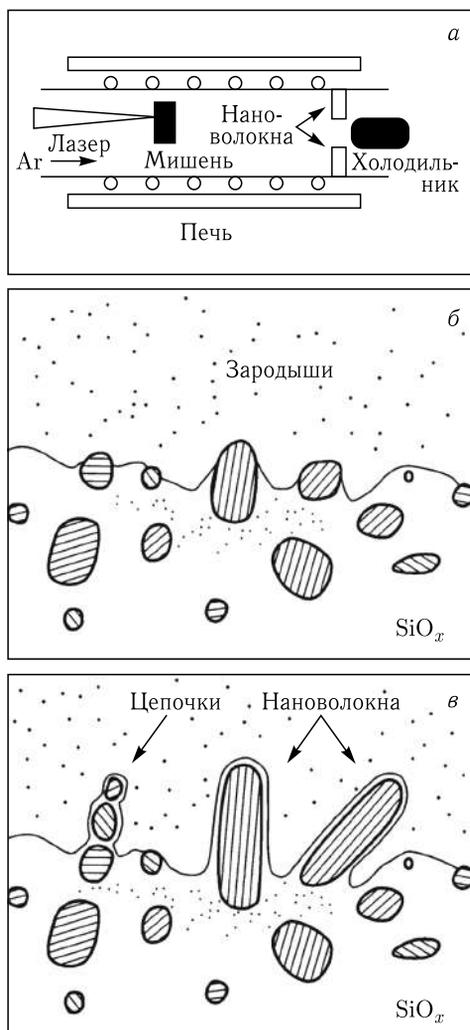


Рис. 10.5. Нановолокна кремния в оболочке из оксида кремния: а) схема установки для получения волокон, б) схема зарождения волокон, в) схема роста волокон [8]

Для адсорбции водорода перспективно также применение нановолокон SiO_2 [312]. Сплетения из нанопружинок SiO_2 (рис. 10.8) получали методом осаждения из паровой фазы в присутствии золотого катализатора при температуре 350°C и атмосферном давлении. Спиральное строение нанопружинок было очень однородным и обеспечивало многослойную адсорбцию водорода в количестве 5% при температуре 25°C и его отдачу при -173°C .

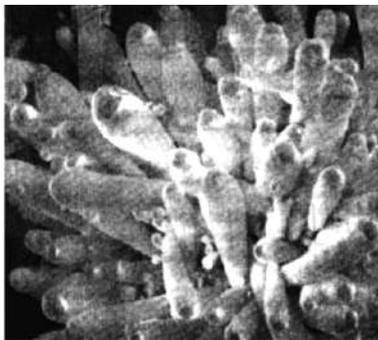


Рис. 10.6. Пучок нанопроволок диаметром несколько нм из SiO_2 , выращенный на кремниевой подложке [4]

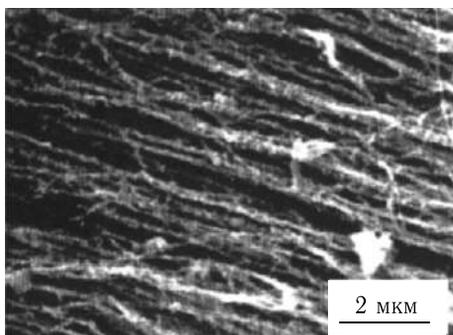


Рис. 10.7. Пучки графитовых нановолокон для аккумуляции водорода [311]

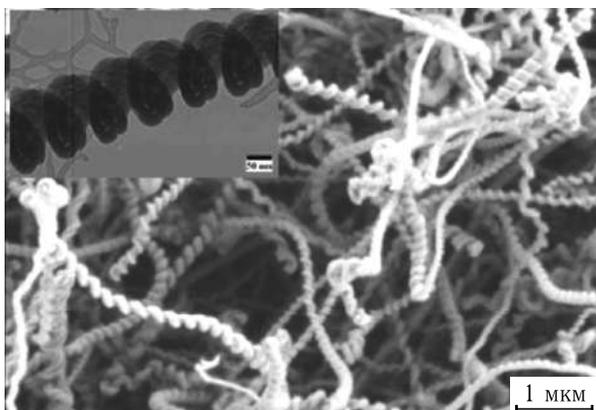


Рис. 10.8. Нанопружинки из SiO_2 [312]

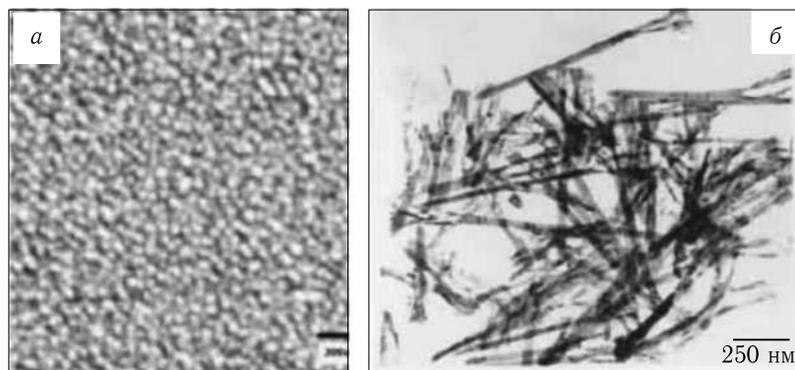


Рис. 10.9. Нанопроволоки из сплава $Fe_{0,3}Co_{0,7}$ диаметром 50 нм: а) вид сверху на подложку с нанопроволоками (РЭМ), б) вид проволок (ПЭМ) [182]

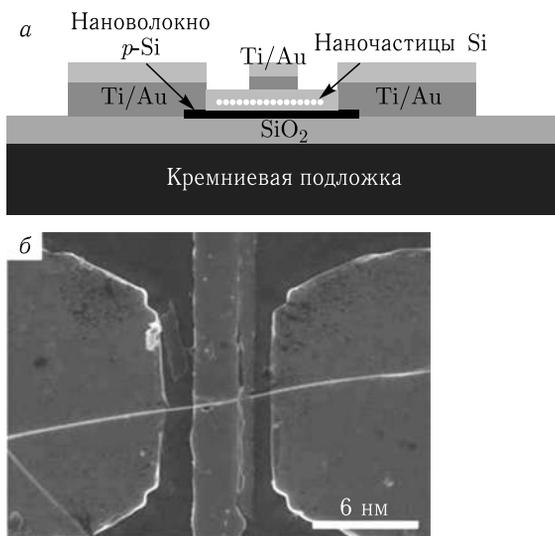


Рис. 10.10. Схема поперечного сечения полевого транзистора, созданного на основе нановолокна Si, покрытого наночастицами Si (а) и его изображение в РЭМ (б) [313]

Углеродные нановолокна используются в специальных боеприпасах, предназначенных для вывода из строя энергосистем противника (так называемая «графитовая бомба») [8].

Упорядоченные структуры в виде «ковров» из нанопроволок могут использоваться как сенсоры или элементы экранов высокого разрешения [4].

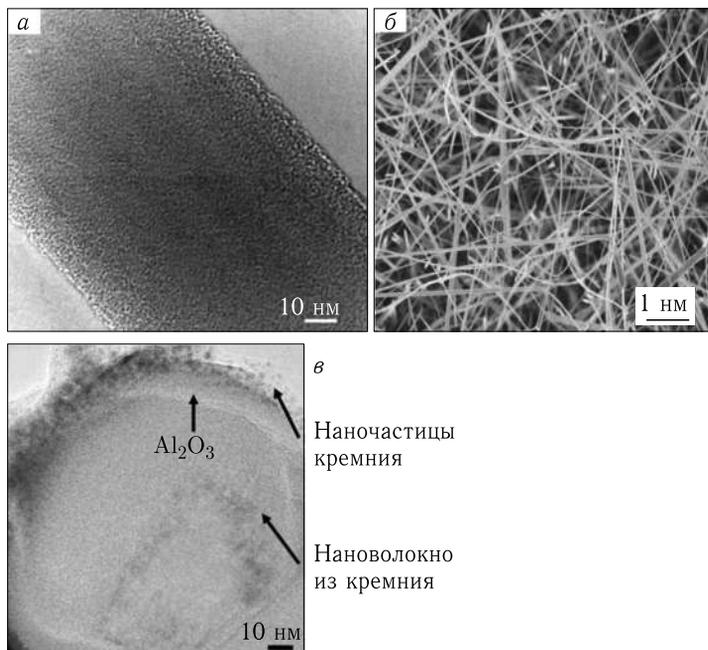


Рис. 10.11. а) Вид поверхности нановолокна Si, покрытого наночастицами Si; б) общий вид нановолокон Si; в) поперечный срез нановолокна Si, покрытого наночастицами Si [313]

Для устройств записи данных сверхвысокой плотности, в том числе для так называемых «квантовых магнитных дисков», разработаны получаемые электролитическим осаждением на пористую подложку из оксида алюминия нанопроволоки из сплава $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$ диаметром 50 нм (рис. 10.9) [181, 182].

Разработаны полевые транзисторы с высокими геометрическими показателями логического элемента, в основе которых лежат нановолокна кремния, покрытые наночастицами кремния (рис. 10.10) [313]. Волокна имеют промежуточный нанослой из Al_2O_3 (рис. 10.11). Транзисторы были испытаны при напряжении 9 В, имели дырочный тип проводимости и высокие характеристики по длительному хранению заряда.

11. НАНОТЕХНОЛОГИИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

Живые организмы представляют собой сложные иерархические и многоуровневые системы, однако основа их функционирования во многом определяется работой природных систем на наномасштабом уровне. В частности, такие системы как вирусы, информационные единицы ДНК, белковые молекулы, клеточные системы (рибосомы, рецепторы, линганды, трансмиттеры) и др. представляют собой природные наноструктуры. В связи с этим использование нанотехнологий в биологии и медицине направлено прежде всего на создание и использование искусственных наноструктурных систем, подобных природным.

11.1. Нанокристаллическая биокерамика

Согласно археологическим данным, еще в древности в стоматологической ортопедии применяли имплантаты, изготовленные из природных материалов: кораллов, слоновой кости, а также из костей человека и животных [314, 315]. Проблема замещения твердых тканей не ограничивается стоматологией: в настоящее время, как и ранее, значительная часть населения подвержена заболеваниям костных тканей скелета, связанным с патологической их деградацией (остеопороз), воспалительными процессами и онкологией. В развитых странах число пациентов с хроническими заболеваниями такого рода достигает примерно 50% от населения возрастом старше 50 лет. Согласно прогнозам, в результате тотального повышения качества жизни и прироста населения количество пожилых людей и, соответственно, пациентов удвоится к 2020 г. [316]. Лечение заболеваний костных тканей, особенно злокачественных опухолей (остеосарком), часто связано с хирургическими вмешательствами, приводящими, как правило, к обширным послеоперационным дефектам. Проблемой является восстановление нарушенных функций отдельных органов, частей скелета и всего опорно-двигательного аппарата и обеспечение в последующем для пациента комфортной, полноценной жизни.

Возможны два принципиально различных подхода к решению проблемы: механическое замещение дефекта кости имплантатом с созданием целостной биоинженерной конструкции либо регенерация поврежденной костной ткани. Соответственно, разрабатывают материалы

двух видов, отличающиеся по микроструктуре, свойствам и поведению *in vivo* в организме человека [317–321]. Основными критериями качества материалов для имплантатов — устройств для замещения костной ткани — являются, помимо биологической совместимости, также близость уровня механических свойств к таковым у кости при условии долговременной работоспособности устройства. Для новой биомедицинской технологии — регенерации (восстановления) костной ткани *in situ* (тканевая инженерия) — необходимы материалы с иными свойствами, чем свойства материалов для перманентных имплантатов. Технология базируется фактически на тех же процессах, что происходят с костной тканью в организме человека — процессах ремоделирования (резорбции посредством взаимодействий с клетками (остеокластами) и растворения, и минерализации — осаждении фосфата кальция на коллагеновый матрикс).

Среда организма человека характеризуется высокой коррозионной активностью. Оба фактора: устойчивость к коррозионно-активным средам и биомеханическая совместимость, определяют требования, предъявляемые к материалам. Имплантат должен иметь модуль упругости, прочность (статическую и усталостную) и трещиностойкость, близкие к таковым у кости. Модуль упругости материала должен быть таким, чтобы не экранировать костную ткань от физиологических нагрузок, необходимых для ее жизнедеятельности (экранированная от растягивающих нагрузок кость деградирует). Высокие прочность и трещиностойкость необходимы для обеспечения надежной эксплуатации имплантата в организме.

Из всех синтетических материалов, которые принципиально могут использоваться для имплантации, наибольших перспектив ожидают от керамики на основе фосфатов кальция (ФК) — аналога по химическому и фазовому составу минеральной компоненты костной ткани. В отличие от полимеров и металлов, ФК-керамика на основе гидроксиапатита (ГА) биосовместима и биоактивна, но ее недостатком является хрупкость. Для ортопедических устройств опорно-двигательного аппарата, несущих механические нагрузки, наилучшими материалами являются металлы и сплавы с ФК-покрытием, обеспечивающим биологическую совместимость и способность к биоинтеграции имплантата с костной тканью. Важной проблемой является долговременная устойчивость покрытия к резорбции, которая зависит не только от прочности адгезии, но и от фазового состава и степени кристалличности структуры покрытия [322]. Резорбция может приводить к образованию дебриса, закупорке кровеносных капилляров и некрозам. Повысить сопротивление биорезорбции позволяет введение фтора в состав ГА-покрытия: фторгидроксиапатит имеет существенно более низкое значение произведения растворимостей в водных солевых растворах, чем ГА [323].

Для нанесения ГА-покрытия на металлические имплантаты используют магнетронное распыление, совместное электронно-лучевое испарение СаО и термическое испарение Р₂О₅, ионно-стимулированное

осаждение, импульсную лазерную абляцию, химическое осаждение из паровой фазы, электрофоретическое осаждение, золь-гель, биомиметические методы. Основным, нашедшим коммерческое применение методом формирования ГА-покрытий, является плазменное напыление, несмотря на такие недостатки формируемого этим методом покрытия, как невысокая прочность адгезии к подложке, неоднородность морфологии, кристалличности и фазового состава.

Костная ткань человека представляет собой сложный композиционный материал с организованной на нескольких уровнях микроструктурой, обладающий уникальным комплексом механических свойств [324–326]. Основными составляющими костной ткани являются коллаген типа I (примерно 20%), минеральная фаза (около 60%), вода (около 9%), неколлагеновые белки (3%), остаток — полисахариды, липиды, клетки. Минеральная компонента — так называемый биологический апатит $(Ca, Na, Mg)_{10}(PO_4, HPO_4, CO_3)_6(OH, F, Cl)_2$, присутствующий в костной ткани в виде наноразмерных кристаллов. Естественно стремление создать материал для имплантации, подобный по микроструктуре и свойствам костной ткани.

Наноразмерами кристаллов ФК можно объяснить два важнейших для физиологии костной ткани качества: динамическое равновесие с биологическим окружением в цикле ремоделирования (резорбции/минерализации) и высокий уровень механических свойств. Нанокристаллический ГА (наноГА) обладает повышенной способностью адсорбировать белки, необходимые для жизнедеятельности клеток, а также избирательностью по отношению к функциям клеток, образующих костную и фиброзную ткани [326]. Разработки по материалам на основе нанокристаллических фосфатов кальция проводятся в двух направлениях: нанокристаллическая керамика и композиционные материалы с биополимерными матрицами, армированными наночастицами фосфатов.

Хронология развития методов синтеза наноГА рассмотрена в обзоре [327]. Был разработан ряд методов, включая золь-гель, твердофазные реакции, гидротермальный синтез [328–332]. Получить ГА стехиометрического состава, высокой чистоты и однородности золь-гель методом относительно легко [328]. Однако наиболее простым методом синтеза наноГА является осаждение из водного раствора. Было исследовано влияние температуры реакции и длительности старения осадка на размер частиц ГА и степень их закристаллизованности [331, 332]. Синтез проводили взаимодействием хлорида кальция с кислым фосфатом аммония [332]. Как кристалличность, так и размер кристаллитов возрастают с повышением температуры синтеза. Обнаружено, что температура синтеза около 60 °С соответствует переходу от монокристаллических к поликристаллическим частицам. От температуры зависит и морфология частиц ГА. Понижение температуры проведения реакции осаждения из раствора нитрита кальция и кислого фосфата аммония аммиаком с 80 до 0 °С приводит к уменьшению размера

частиц синтезируемого продукта от 37 до 12 нм (оценка по методу Шеррера). На размер и форму осаждающихся частиц можно влиять также катионными и анионными замещениями. В частности, анионные замещения $\text{CO}_3 \rightarrow (\text{PO}_4, \text{OH})$ и $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{PO}_4$ в ГА, приводя к решеточным деформациям из-за различия размера анионов, снижают размер кристаллитов ГА.

Процесс образования костной ткани в организме человека включает минерализацию коллагена осаждением кристаллов апатита из внеклеточной жидкости. Продуктом синтеза ГА в растворе коллагена является коллаген-содержащий карбонат-замещенный ГА. Желатина — продукт частичного гидролиза коллагена, представляет собой смесь тропоколлагеновых цепей и их фрагментов. Она не обладает потенциально опасными для медицинского применения свойствами коллагена животного происхождения. Изучены особенности получения нанокристаллических порошков ГА синтезом в растворе желатины [333–335]. На рис. 11.1 представлена зависимость удельной поверхности порошков в зависимости от концентрации желатины; синтез проводили осаждением из растворов нитрата кальция и кислого фосфата аммония [334]. Максимальная удельная поверхность составила около $220 \text{ м}^2/\text{г}$ (что соответствует размеру кристаллитов менее 15 нм). Прямое электронно-микроскопическое на просвет исследование подтвердило этот результат (рис. 11.2). В процессе осаждения ГА в растворе желатины концентрация последней является определяющим фактором в зарождении кристаллов ГА. При синтезе в водном растворе без желатины происходит гомогенная кристаллизация взаимодействием ионов Ca^{2+} с PO_4^{3-} . В растворе желатины ионы кальция из раствора взаимодействуют с карбоксильными группами желатины, инициируя зарождение кристаллов новой фазы. К формирующимся кальциевым комплексам присоединяются фосфат-ионы, образуются зародыши новой фазы кри-

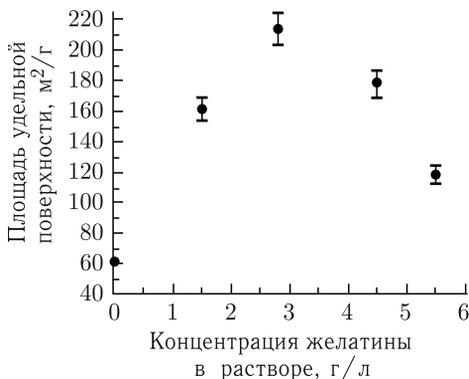


Рис. 11.1. Зависимость удельной поверхности порошков ГА от концентрации желатины в растворе

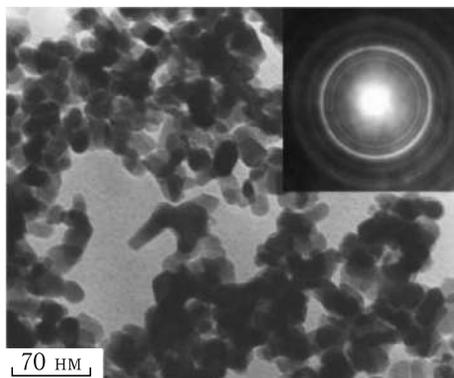


Рис. 11.2. ПЭМ-изображение порошка ГА, синтезированного осаждением в растворе желатины (Иевлев В. М.)

тического размера, из которых вырастают нанокристаллы ГА. По-видимому, плотность центров кристаллизации, зависящая от концентрации желатины в растворе, имеет определяющее значение для размера частиц выделяющейся фазы. При высокой плотности центров кристаллизации происходит взаимодействие растущих частиц, их объединение и укрупнение. По данным ИК-спектроскопии [335], в спектрах продукта синтеза ГА в растворах желатины присутствуют, помимо полос, характерных для ГА, также и полосы валентных колебаний N–N при $3441\text{--}3425\text{ см}^{-1}$, колебаний C–N групп при 2925 , 2855 и 1453 см^{-1} и C=O амидной группы при 1645 см^{-1} , характерных для желатины. Наличие азота и углерода в продукте подтверждается данными химического анализа. Прокалка при температурах 1000°C и выше приводит к исчезновению из спектров полос, соответствующих желатине.

В последнее время в технологии наночастиц значительное внимание уделяется использованию крахмала как агента, пассивирующего поверхность и препятствующего агломерированию наночастиц [336]. Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ представляет собой смесь линейного (амилоза, 15–25 масс.%) и разветвленного (амилопектин, 75–85 масс.%) полисахаридов. При растворении он образует гель — пространственную сетку, в ячейках которой может происходить кристаллизация. Синтез в растворе крахмала был успешно применен для получения наночастиц различных металлов [337], сульфидов [338], оксидов [339, 340]. Исследованы синтез ГА в растворе крахмала осаждением из раствора фосфата аммония и нитрата кальция с помощью аммиака и зависимость размера и морфологии частиц синтезируемого ГА от концентрации раствора [340]. Содержание крахмала в растворе варьировали в интервале от 0 до 0,3 г/л. После осаждения осадок высушивали при 120°C и прокалывали в муфельной печи при 400°C в течение двух часов для первичной кристаллизации апатита и удаления полимера.

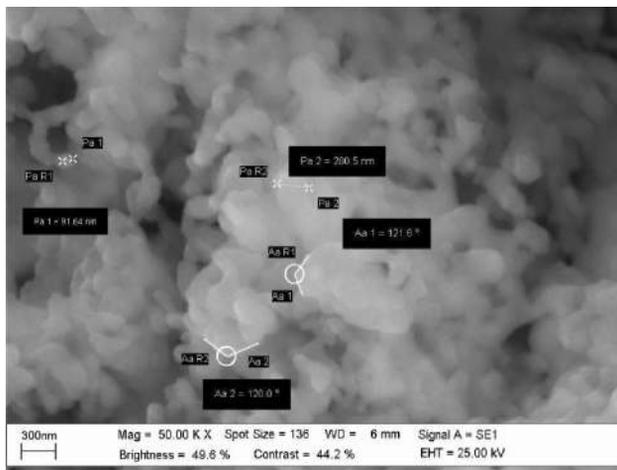


Рис. 11.3. СЭМ-изображение порошков ГА, синтезированных в растворе крахмала

На изображениях порошков, полученных с помощью СЭМ (рис. 11.3), видна агломерированность частиц; в агломератах можно выделить ограниченные частицы, угол между гранями которых близок к 120° , что характерно для частиц гидроксиапатита, имеющего гексагональную сингонию. По результатам исследования методом ПЭМ установлено, что с ростом концентрации крахмала в растворе средний размер частиц порошков ГА несколько уменьшается, достигая минимального значения около 20 нм. Форма частиц порошков ГА, полученных в присутствии крахмала, стержневидная. С ростом концентрации крахмала удельная площадь поверхности монотонно возрастает от 73 до $130 \text{ м}^2/\text{г}$, что согласуется с данными ПЭМ. Такой характер зависимости существенно отличается от концентрационной зависимости площади поверхности частиц при синтезе в водном растворе желатины, на которой имеется максимум. По-видимому, крахмал, химически не взаимодействуя с зародышами ГА, формирует в растворе пространственную сетку, создавая таким образом нанореакторы, в которых происходит образование зародышей апатита и дальнейший рост частиц в пределах нанореактора. Можно полагать, что введение крахмала в маточный раствор для синтеза гидроксиапатита приводит как к уменьшению размера самих кристаллов гидроксиапатита, так и к пассивации их поверхности и снижению тенденции к агломерированию.

Данный подход кристаллизации *in situ* может быть использован при создании композиционных материалов биополимер-наночастицы фосфата кальция. Недостатком желатины, ограничивающим возможность ее применения в таких композитах, является слишком высокая скорость биологической резорбции в организме, не совместимая с ки-

нетикой остеосинтеза. Поэтому изучаются возможности синтеза ФК и в растворах других биополимеров, в частности непротеиновых, таких как хитозан [341].

Хитозан $(C_6H_{11}NO_4)_n$ — аминополисахарид, близкий по строению к целлюлозе, нетоксичен, обладает биосовместимостью с тканями организма. Проводили исследования по синтезу ГА в уксуснокислых растворах хитозана, используя $CaCl_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ в качестве исходных компонентов и аммиак в качестве осадителя, при pH от 8 до 10,6 [341]. По данным химического анализа, продукты синтеза содержали азот и углерод, входящие в состав хитозана. В ИК-спектрах присутствуют полосы валентных колебаний N-H при 3426 см^{-1} , а также колебаний C-N групп при 2924 , 2854 и 1446 см^{-1} . При сушке на воздухе они превращались в твердые однородные бионеорганические материалы, содержащие ГА в нанокристаллическом состоянии (размер областей когерентного рассеяния, по данным рентгено-структурного анализа, составил $12,5$ – $18,7\text{ нм}$).

ГА после синтеза подвергают термической обработке для удаления адсорбированной и химически связанной воды. Термообработку проводят обычно при температуре около $900\text{ }^\circ\text{C}$, а последующее спекание — при 1200 – $1250\text{ }^\circ\text{C}$, получая микрокристаллическую керамику с размером зерна от $0,5$ до 10 мкм и с прочностью при изгибе до 75 МПа . Варьирование температуры спекания ГА в более широких пределах невозможно, так как превышение температуры сверх $1250\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к термическому разложению ГА и изменению фазового состава, а спекание при температурах до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ не позволяет достичь плотноспеченного состояния и, соответственно, высокого уровня прочности, необходимого для применения керамики в изделиях. Микроструктура и механические свойства спеченной в данном интервале температур ГА-керамики могут зависеть от термической предыстории порошка. Существует некоторая оптимальная температура термической обработки исходных порошков для получения спеканием керамики с равномерной микроструктурой, малым размером зерна, высокой прочностью и низкой открытой пористостью.

Тем не менее, сохранение размера зерна на наноуровне в спеченной из нанопорошков керамике является трудно решаемой проблемой, так как нанокристаллические порошки из-за высокой площади поверхности подвержены значительной собирательной рекристаллизации при спекании. Как следствие, прочность керамики, спеченной до плотного состояния из нанопорошков, ниже прочности керамики, полученной из исходных порошков микронного размера. Поэтому важно понизить температуру спекания. Обычно для этой цели организуют процесс спекания с участием легкоплавкой жидкой фазы, образующейся при плавлении относительно легкоплавкой добавки, вводимой в шихту. При этом может происходить вторичная кристаллизация из образующегося расплава. На рис. 11.4, *a, б* приведены примеры таких микроструктур: в результате выделения вторичных стержневидных кристаллов из рас-

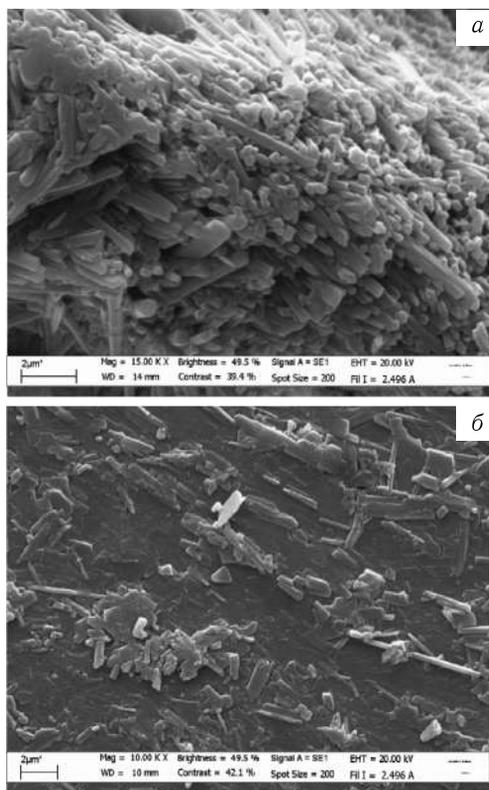


Рис. 11.4. СЭМ-изображения керамики, спеченной из нанопорошков ГА с введением карбонатных добавок в шихту: а) поверхность разрушения, б) шлиф

плава, образуемого легкоплавкими добавками двойных карбонатов кальция-кальция, достигается эффект «самоармирования». Прочность при изгибе таких материалов, спеченных при 750°C , равна 125 МПа, тогда как прочность материалов из микропорошков ГА, спеченных при температуре 1250°C до плотного состояния, не превышает 90 МПа. Стержневидные кристаллы эффективно препятствуют распространению трещины, приводя к повышению прочности.

Сохранить размер зерна в керамике, спеченной из нанопорошков ГА, позволяет применение высоких давлений при прессовании сырой заготовки [342, 343].

На рис. 11.5 приведено ПЭМ-изображение исходной прессовки из нанопорошков ГА, полученной одноосным прессованием под высоким давлением (3 ГПа), и микроструктуры керамики, спеченной при температуре 670°C . Применение высокого давления позволило снизить температуру спекания примерно на 550°C по сравнению с температурой спекания прессовок, полученных при давлении 100 МПа, и сохранить

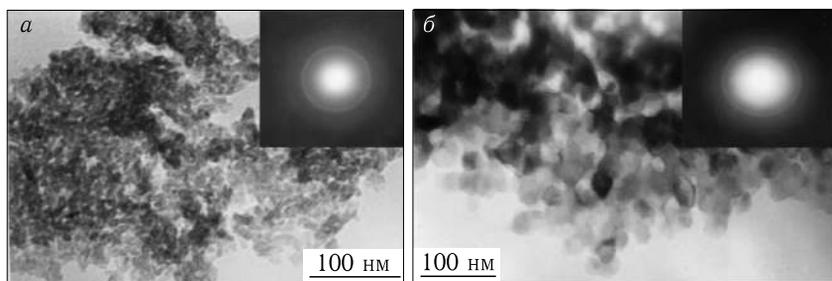


Рис. 11.5. ПЭМ-изображения исходной прессовки (а) и спеченной керамики (б) из нанопорошков ГА (Иевлев В. М.)

тем самым размер зерна в керамике на уровне 35–50 нм. Микротвердость материала достигает 5,8 ГПа, существенно (в 1,6 раза) превышая ее значение для керамики, спеченной из микропорошков (рис. 11.6). С применением высоких давлений (около 1 ГПа в очаге деформации) при прокатке нанопорошков ГА на титановых пластинах были получены компактные керамические пленки толщиной около 0,1 мм [344]. После термообработки при 690 °С размер кристаллов ГА в спеченной до плотного состояния пленке составлял лишь 15–35 нм. Таким образом, обработка высокими давлениями наночастиц ГА позволяет существенно понизить температуру спекания. Однако такая технология реализована лишь для относительно «тонких» объектов. Очевидна необходимость проведения дальнейших исследований в направлении получения объемных материалов.

Несмотря на некоторые успехи в повышении механических свойств ГА-керамики за счет ее наноструктурированности, керамические имплантаты могут найти применение только для замещения участков костей, не несущих значительных механических нагрузок. Это обусловлено хрупкостью керамики и высокой чувствительностью значений ее прочности к коррозии под напряжением в жидкостях организма, приводящей к замедленному разрушению имплантата [321, 345]. Альтернативой является концепция регенерации костной ткани (тканевой инженерии), для реализации которой необходимы пористые матриксы.

По сравнению с пористой керамикой гибридные композиционные материалы с полимерной матрицей обладают более высокой эластич-

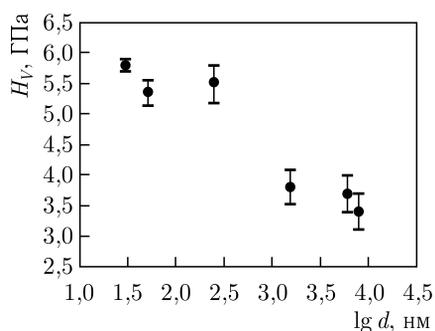


Рис. 11.6. Соотношение между микротвердостью и логарифмом размера зерна ГА-керамики

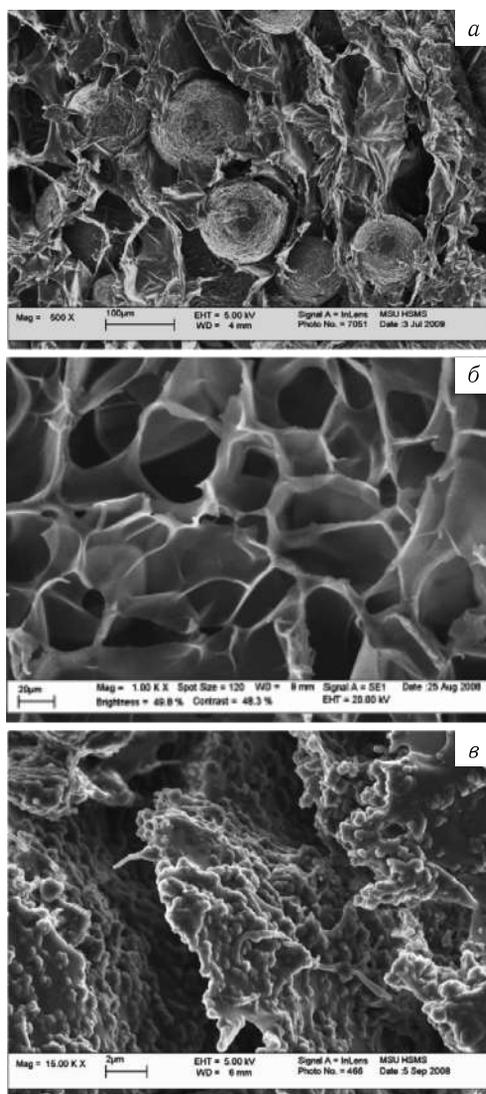


Рис. 11.7. СЭМ-изображения вспененного хитозана/желатины (а), композита с нанодисперсными частицами ФК (б) и композита с гранулами ФК (в)

ностью, что позволяет заполнить костный дефект любой формы без зазора между костью и матриксом. Гибридные композиты с матрицей из биополимера могут соответствовать по структуре и свойствам костной ткани в намного большей степени, чем спеченная керамика (рис. 11.7). Минеральная фаза ФК придает композиционному материалу повы-

шенную жесткость и биологическую активность, которая не присуща полимеру. Используют полимеры: коллаген и желатину; непротеиновые биополимеры — полисахариды (хитин, хитозан, крахмал, гиалуроновая кислота), а также синтетические полимеры: полиэфиры — полилактиды и их сополимеры с полигликолидами, поликапролактон и некоторые другие.

Для формирования пористости в полимерной матрице используют следующие методы. Полимер растворяют и диспергируют в нем поробразующую добавку, удаляют растворитель, выщелачивают добавку. Недостаток метода состоит в сложности полного удаления растворителя, присутствие которого может вызывать цитотоксичность. Другой способ — сушка вымораживанием. При определенных температурных условиях и составе замораживаемой жидкой фазы могут быть получены большие кристаллы льда регулируемой геометрии. Разработаны и другие методы, такие как фазовое разделение, вспенивание, быстрое прототипирование. В частности, микроструктуру, подобную таковой у трабекулярной кости, позволяет получить метод термически-индуцированного фазового разделения [346].

КМ могут быть изготовлены разными способами. Простейшим, по-видимому, является диспергирование частиц ФК в полимерной матрице. Таким способом получали композиционные материалы в системе ГА–коллаген, которые по составу схожи с естественной костью [347, 348]. Эти материалы имеют низкую прочность при растяжении (до 6,5 МПа). Преимущество способа состоит в возможности получения объемно-армированных КМ.

Одним из перспективных представляется процесс, моделирующий биоминерализацию: осаждение ФК на стенки полимера в ячеистой микроструктуре пористого матрикса. Принципы такой искусственной (биомиметической) минерализации подробно рассмотрены в обзоре [348]. Осаждение ФК проводят, как правило, из жидкостей, моделирующих жидкости организма, пересыщенных по ионам кальция и фосфат-ионам. Их составы приближены к составам плазмы крови и включают катионы (в мМ): Na^+ 142, K^+ 5, Mg^+ 1,5, Ca^{2+} 2,5, и анионы: Cl^- 103–148,8, HCO_3^- 4,2–27, H_2PO_4^- 1, SO_4^{2-} 0–0,5.

Из-за опасности инфицирования имеются ограничения в клиническом использовании коллагена — продукта животного происхождения. Поэтому значительное внимание уделяется созданию композиционных материалов с матрицей из желатины, хитозана или их смесей [349–351]. Материалы на основе хитозана обладают биосовместимостью и биорезорбируемостью. Введение ГА в качестве наполнителя в пористые хитозановые структуры приводит к повышению адсорбции протеинов и ионов кальция и, в результате этого, к улучшению адгезивных свойств и усилению дифференцировки мезенхимальных стволовых клеток [351]. Для получения пористых хитозановых губок применяют, как правило, сушку вымораживанием. Для сшивания

структуры хитозана после получения пористой структуры используют глутаровый альдегид, недостатком которого является токсичность.

Разработан простой метод изготовления пористых хитозановых и хитозан/желатиновых композиционных материалов, содержащих биоактивные соединения кальция [351]. Он основан на растворении биополимеров, введении наполнителя, вспенивании и последующем замещении растворителя жидкостью, в которой хитозан нерастворим. Порошок среднемолекулярного хитозана (50–190 кДа) растворяли в растворе уксусной кислоты. К раствору добавляли наполнитель в массовом соотношении хитозан/наполнитель = 1/1 и вспенивающий реагент. Полученную густую суспензию помещали в полиэтиленовую цилиндрическую форму и замораживали до образования кристаллов льда при температуре ниже -10°C . Замороженный твердый образец помещали в жидкость, в которой происходило постепенное замещение содержащейся в образце уксусной кислоты. Затем образцы сушили при 60°C до полного удаления жидкой фазы. В результате получены КМ с пористостью более 90%, содержащие до 50 масс.% нанодисперсного ФК-наполнителя с удельной поверхностью до $120\text{ м}^2/\text{г}$. КМ имели равномерную микроструктуру, количество крупных пор размером 100–300 мкм составляло около 80% от общей пористости. На рис. 11.7 приведены микроструктуры пористой хитозан/желатиновой матрицы (а), композита, стенки которого армированы нанодисперсными частицами ФК, (б) и композита, наполненного гранулами ФК, (в).

Вопросы регулирования параметров кинетики резорбции композиционного материала с полимерными матрицами для обеспечения эффективного их применения в тканевой инженерии остаются пока еще открытыми. Важной является задача модифицирования поверхностного состояния полимеров для управления процессом минерализации. Очевидно, необходимы дальнейшие исследования, направленные на максимальное приближение свойств композиционного биоматериала к свойствам биологической костной ткани.

Возможность получения керамики медицинского назначения с большой плотностью и хорошими поверхностно-активными свойствами на основе гидроксипатита Са и добавки CaCl_2 с размером зерна 200 нм показана в [352].

11.2. Нанокompозиты для имплантатов

Имплантаты — класс изделий медицинского назначения, используемых для вживления в организм в качестве заменителей отсутствующих или поврежденных частей органов человека. В последние годы достигнут серьезный прогресс в области разработки новых подходов в имплантологии, однако имеются и значительные проблемы. Так, отторжение дентальных имплантатов в течение первых пяти лет наблюдается в 5% случаев при имплантации на нижней челюсти и в 10% — на верхней [353]. Особенно тяжелые последствия наблюдаются при

отторжении имплантатов, применяемых в ортопедии и травматологии, в частности при отторжении (выпадении) искусственных суставов. Повторная имплантация для некоторых видов протезов достигает 25–35 % [353]. В связи с этим одной из актуальных проблем современной имплантологии является создание нового поколения имплантатов с повышенной биосовместимостью, обеспечивающих снижение вероятности отторжения. Металлические имплантаты представляют собой один из наиболее широко применяемых в медицинской практике вид имплантатов. Делаются многочисленные попытки создания металлических имплантатов с модифицированной различными способами поверхностью, что приводит к повышению биосовместимости имплантатов [353].

Были предложены металлические имплантаты из полученного методом интенсивной пластической деформации наноструктурного титана с улучшенными механическими свойствами и специально подготовленной поверхностью, предназначенной для нанесения на нее композиционного резорбируемого препарата/покрытия, максимально при-

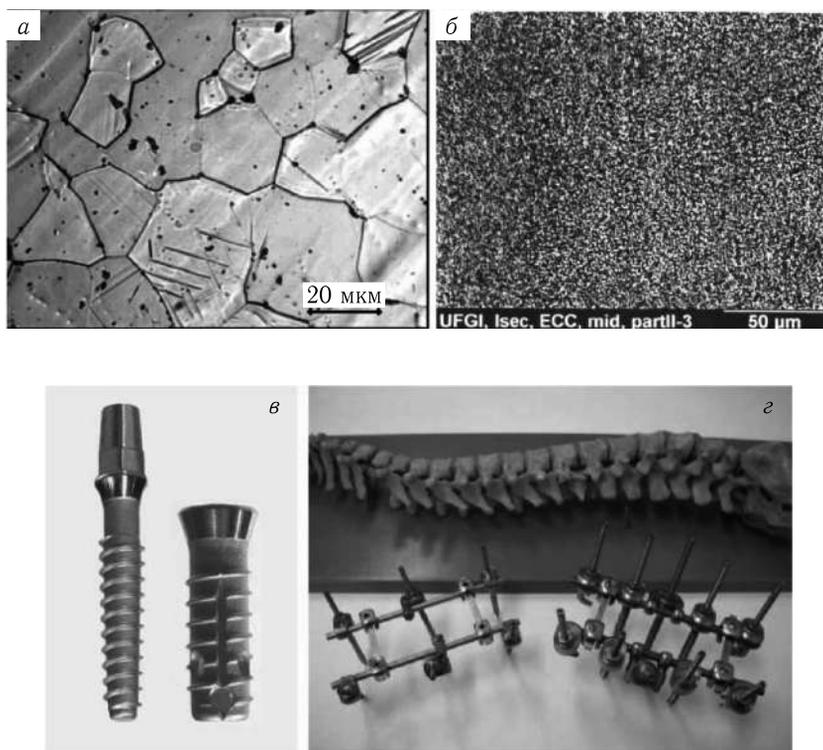


Рис. 11.8. Титан до (а) и после (б) интенсивной пластической обработки и изготавливаемые из наноструктурного титана дентальные имплантаты (в) и имплантаты для коррекции и фиксации позвоночника (г) [353]

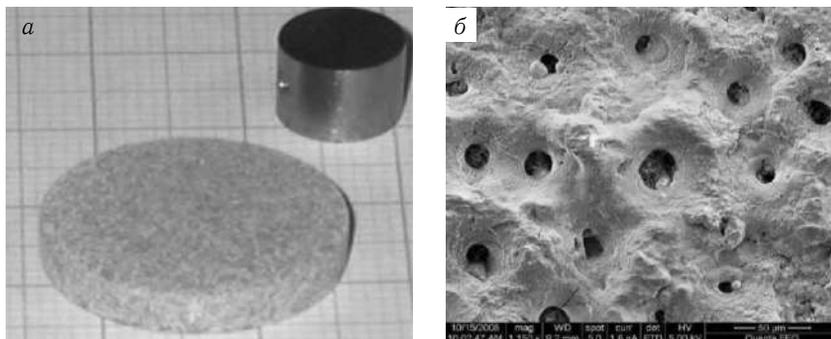


Рис. 11.9. Вид образцов из титана до и после микродугового оксидирования (а) и микрофотография поверхности после обработки (б) [353]

ближенного по параметрам к человеческой кости (рис. 11.8) [353]. Предел прочности новых титановых имплантатов за счет наноструктуры увеличивается с 750 до 1300 МПа. Для повышения биосовместимости изделия подвергают микродуговому оксидированию в водном растворе гидроксиапатита. Данный способ позволяет получить поверхность (рис. 11.9) с заданными параметрами толщины слоя и пористости (толщина слоя — 11–12 мкм, пористость $4,0 \pm 0,2\%$, прочность сцепления — $27 \text{ МПа} \pm 2\%$, диаметр пор — около 15 мкм). На пористую и шероховатую поверхность имплантатов, получаемую с помощью метода микродугового оксидирования, далее наносится композиционное покрытие (рис. 11.10), приближенное по свойствам к человеческой костной ткани. Основу композиционного резорбируемого препарата/покрытия, наносимого на имплантаты, составляют коллаген животного происхождения, синтетический наноструктурный гидроксиапатит и добавки рекомбинантных белковых факторов, смешанных в определенной пропорции. Последние вводятся в покрытие для обес-

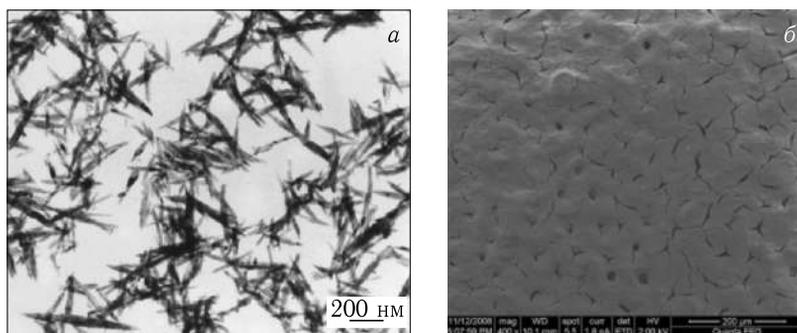


Рис. 11.10. Структура покрытия на основе наноструктурного гидроксиапатита (а) и вид на покрытие сверху (б) [353]

печения роста и быстрого заживления костной ткани [353]. Модифицированная поверхность титана не только обеспечивает удержание композиционного покрытия, но и способствует срастанию костной ткани с имплантатом.

Такие имплантаты являются менее травмирующими для пациента на стадии установки и дальнейшей эксплуатации, обладают повышенной биосовместимостью по сравнению с уже существующими аналогами. В результате использования разработанных имплантатов снижаются сроки послеоперационной реабилитации больных и существенно уменьшается процент случаев отторжения имплантатов [353].

За последние годы в области эндоваскулярной хирургии широко используются имплантаты из сплавов с эффектом памяти формы Ti–Ni. Из них изготавливают множество различных конфигураций стентов, представляющих собой, как правило, цилиндры равного сечения из нескольких переплетенных металлических проволок различного диаметра. Однако имеется ряд важных проблем. В частности, необходимо обеспечить увеличение срока службы таких изделий после установки их в человеческий организм как минимум в 2 раза, а желательно в 3–6 раз, для того чтобы не проводить повторных операций для их извлечения и замены на новые. Обычные стенты характеризуются повышенной упругостью стенки цилиндра и часто не позволяют обеспечить совпадение стента по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа, т.е. присутствует очень нежелательная геометрическая несовместимость. Более того, для многопроволочных стентов имеются трудности при их заправке в малое сечение катетера — механизма его доставки к восстанавливаемому органу, что ведет к более тяжелым и травматическим для пациента условиям проведения эндоваскулярной операции. Актуальным путем решения вышеуказанных проблем и существенного улучшения физико-механических свойств и биосовместимости является разработка технологии получения медицинских изделий из сплава TiNi с нанофазной структурой. Такие материалы обладают заданным комплексом свойств и позволяют существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых стентов и повысить их биосовместимость с человеческим организмом.

На основании физико-химических и физико-механических исследований в ИМЕТ РАН была разработана технология получения медицинских наноматериалов с эффектом памяти формы и изделий из них на базе сплава TiNi с нанофазной структурой и с заданным комплексом физико-механических свойств [354–359]. Для достижения наноструктурного состояния проволок-заготовок была предложена технология, включающая горячее волочение до диаметра 1 мм (деформация до ~95–98 %) и ступенчатое волочение до требуемого диаметра. В зависимости от последового выбирались оптимальные температура, число ступеней и проходное волочения, а также диаметр используемых фильер. Диаметр проволок стентов, используемых при восстановлении

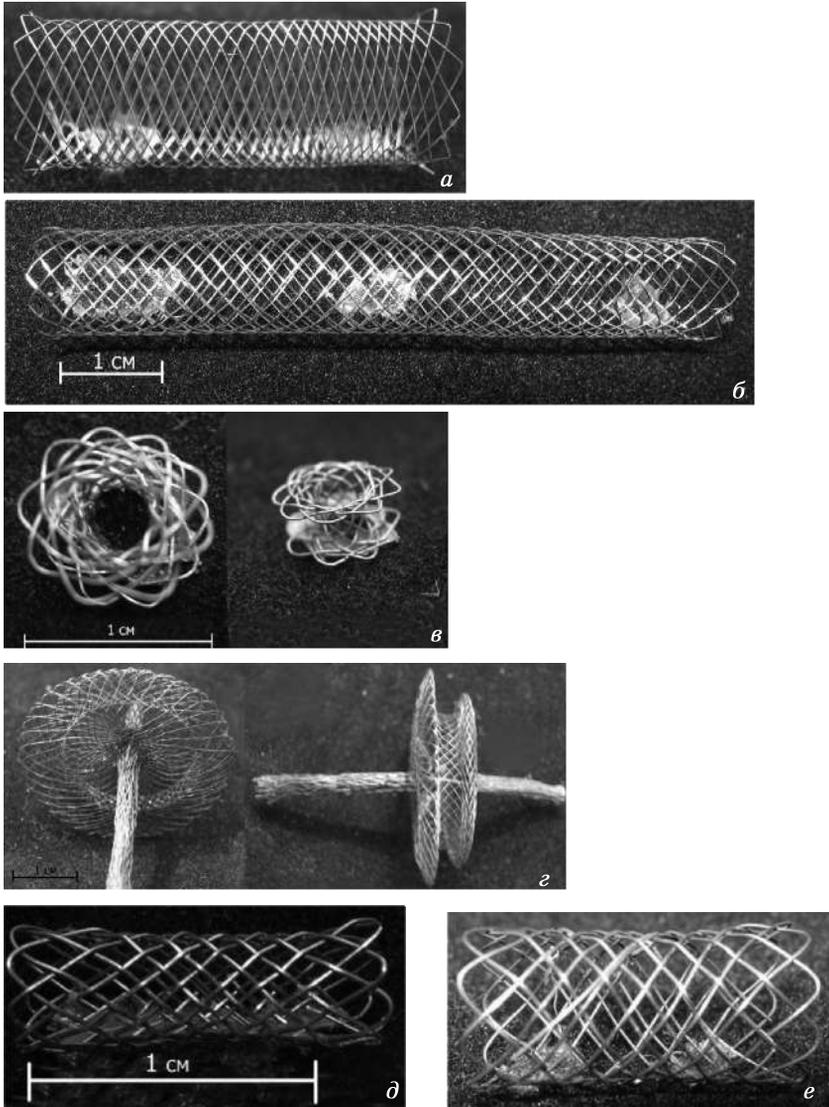


Рис. 11.11. Характерный вид конечных изделий (стендов): *а*) для восстановления аорты, *б*) для желчных протоков, *в*) при шунтировании, *з*) при разрыве желудочка сердца, *д*) для сосудов сердца, *е*) в урологии, *ж*) в уринотерапии, *з*) при восстановлении пищевода

пищеводного тракта, составляет 300–280 мкм, а при шунтировании, в урологии и др. — 150 мкм. Для стабилизации структуры материала с диаметром зерна ≤ 150 нм была предложена дополнительная тер-

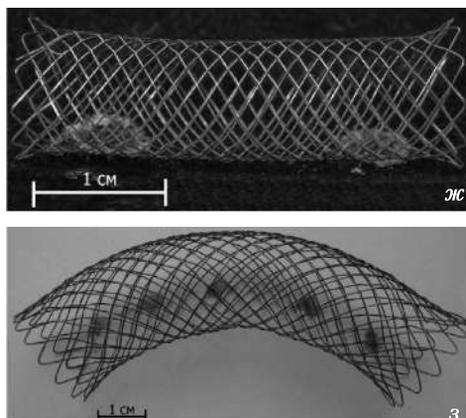


Рис. 11.11. Продолжение

мообработка. Стенты нужного типа изготавливались из проволок на специальном оборудовании методом плетения. В результате по разработанной комплексной технологии были получены уникальные медицинские устройства в виде стентов, фильтров и шунтирующих устройств кровообращения (рис. 11.11), которые в настоящее время проходят стандартные методы опробования в качестве ответственных изделий при эндоваскулярных операциях в основных специализированных медицинских центрах, в том числе в Российском онкологическом научном центре им. Н. Н. Блохина РАМН и Научном центре сердечно-сосудистой хирургии им. А. Н. Бакулева РАМН. Только за 2009 г. сделано около 10 успешных операций (рис. 11.12). Данные изделия отличаются хорошей геометрической совместимостью с изогнутыми участками протезируемого органа, а для их доставки к восстанавливаемому органу требуется меньшее сечение катетера.

Дальнейшие исследования направлены на создание технологии получения перспективного нанокomпозита с поверхностным слоем из тантала, использование которого позволит увеличить срок службы изделий еще в 3–6 раз и максимально повысить их биосовместимость с человеческим организмом [359]. Так, создан композит, представляющий собой проволоку-основу из TiNi (нитинола) диаметром 760 мкм с поверхностным наноструктурным слоем из Ta толщиной порядка 4 мкм, сформированным методом магнетронного напыления. Перед нанесением поверхностного слоя образцы были подвергнуты механической и ионно-лучевой обработке.

После нанесения поверхностного слоя происходит одновременно повышение прочностных характеристик: предела текучести $\sigma_{0,2}$, предела фазовой текучести $\sigma_{фт}$ на 6...10%, предела прочности σ_b на 1...3% и показателя пластичности (относительное сужение ψ) на 7...12%. Установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами

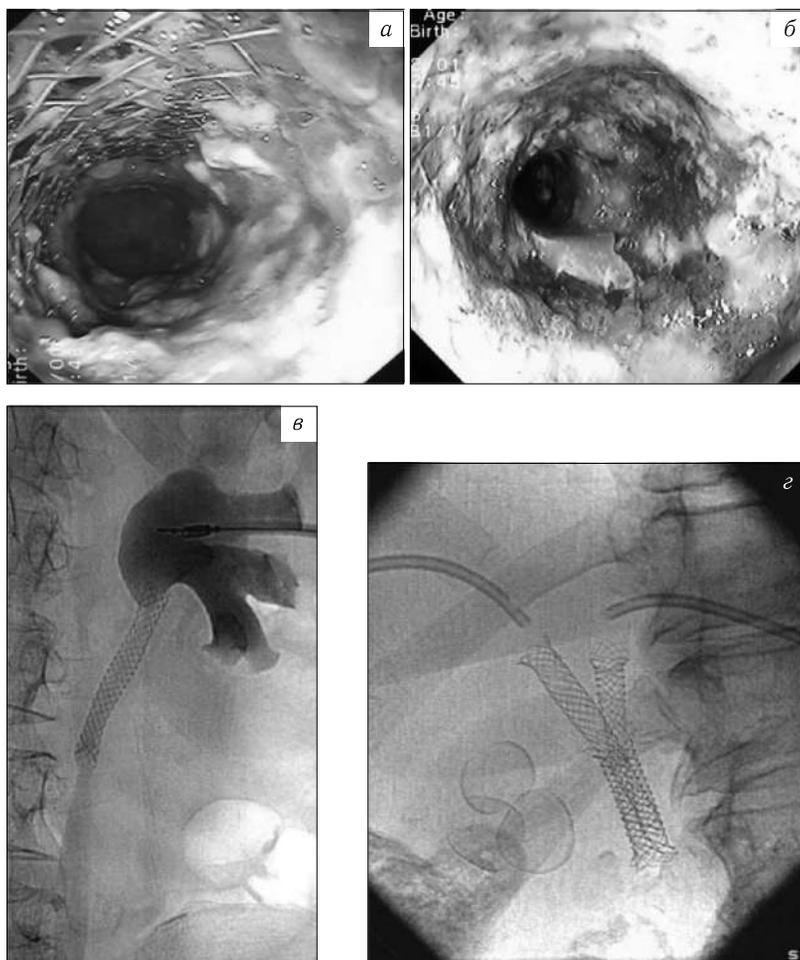


Рис. 11.12. Примеры восстановления проходимости за счет имплантации стента: *а*) при раке пищевода, *б*) при раке толстой кишки, *в*) восстановление мочеточника единственной почки, *г*) комбинированное стентирование желчных протоков (Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина РАМН)

композита. Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Как до, так и после разрушения образцов отслаивания поверхностного слоя обнаружено не было (рис. 11.13). Небольшое растрескивание поверхностного слоя наблюдается только возле излома. Поверхностный слой не оказывал заметного воздействия на фазовый переход, но повышал значения фазового предела текучести. В целом удалось добиться одновременного роста показателей прочности и пластичности

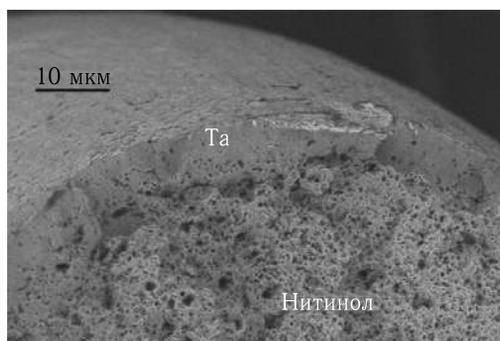


Рис. 11.13. Вид поверхности разрушения композита «TiNi с поверхностным наноструктурным слоем из Ta»

по сравнению с обычным нитинолом. При этом было выявлено, что путем варьирования технологическими параметрами нанесения покрытия можно добиваться либо большего увеличения прочностных свойств, либо сделать уклон в сторону большего увеличения показателей пластичности.

Неудовлетворительные результаты хирургического и консервативного лечения заболеваний, протекающих с дилатацией полостей сердца, снижением его насосной функции и сердечной недостаточностью, ведут к поиску альтернативных способов хирургической коррекции. На сегодняшний день одним из перспективных направлений является имплантация экстракардиального сетчатого эндопротеза [360]. В этих целях разработаны новые биосовместимые композиционные эндопротезы, состоящие из однородного лавсанового эндопротеза «Эслан» и двух вариантов нанокomпозитных покрытий — покрытия «ЭластоПОБ» и гидрофобного фторполимерного покрытия «Фторэкс». Анализ данных, полученных при макро- и микроскопическом исследовании сердца собак, показал, что в зоне имплантации композиционного эндопротеза происходило более раннее формирование и созревание соединительной ткани.

Для улучшения стойкости материалов, применяемых в сердечно-сосудистой хирургии, к тромбообразованию используют подходы, позволяющие добиться связывания гепарина на поверхности этих материалов [361]. Так, было разработано новое покрытие, обладающее высокой аффинностью к гепарину и основанное на наноразмерном адгезиве природного происхождения, соединенном с низкомолекулярным агентом, ответственным за связывание гепарина [361]. Использование разработанного наноструктурного покрытия приводило к заметному снижению адгезии тромбоцитов как *in vitro* (рис. 11.14), так и *in vivo* (рис. 11.15) и подтвердило перспективность его использования для повышения гемосовместимости поверхности материалов для сердечно-сосудистой хирургии, например сосудистых протезов малого диаметра.

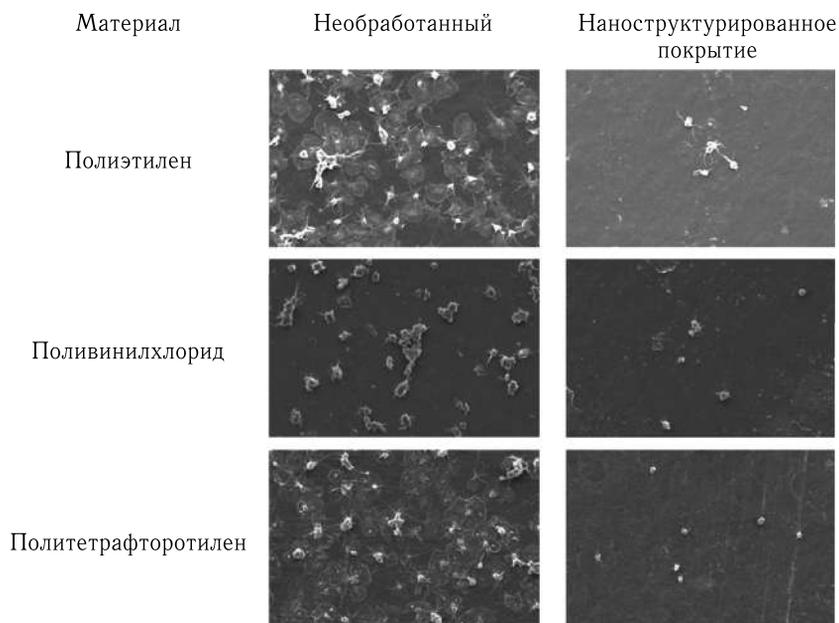


Рис. 11.14. Влияние обработки поверхности полимеров наноструктурированным покрытием на адгезию тромбоцитов [361]

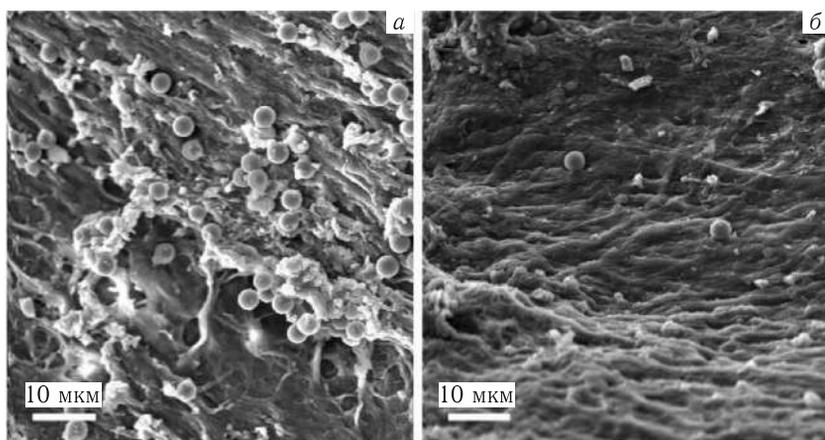


Рис. 11.15. Адгезия тромбоцитов *in vivo* на гепаринизированных биопротезах: *а)* на традиционных протезах с ковалентно иммобилизованным гепарином, *б)* при использовании наноструктурированного покрытия [361]

11.3. Лекарства и биопрепараты

Нанопорошки обладают повышенной проницаемостью через ткани человеческого организма, в том числе способны проникать к очагу болезни или травмы непосредственно через кожный покров. Поэтому нанопорошки лекарственных препаратов используются в медикаментах быстрого усвоения и действия для экстремальных условий (ранения при катастрофах и боевых действиях) [8].

Действие большинства лекарств далеко от идеала и осложняется вредными побочными эффектами, в основном из-за отсутствия механизмов направленной доставки к участкам терапевтического действия [362]. Многие лекарства не имеют естественного сродства с адресными участками тела. Более того, биопрепараты, включая белки, ферменты и нуклеиновые кислоты, требуют доставки в конкретное субклеточное место назначения, недостижимое естественным путем. В качестве наносителей лекарств предлагается использовать молекулы клеточной адгезии, а именно, молекулы адгезии тромбоцит-эндотелиальных клеток (PESAM) и молекулы межклеточной адгезии (ICAM) привлекают внимание как мишени для доставки лекарств в эндотелий [363]. Ряд потенциальных биопрепаратов, включая каталазу антиоксидантных ферментов [363] и супероксиддисмутазу [364], ферментозаместительные препараты для лизосомных болезней накопления [365], применяющие описанный механизм, были разработаны и испытаны на животных. Было показано, что правильная конструкция наносителей, включая оптимизацию геометрии и сродства с определенными антигенными детерминантами, дает беспрецедентную возможность контролировать основные параметры доставки лекарственных препаратов: фармакокинетику, циркуляцию в крови, привязку к избранным фенотипам клеток эндотелия, прикрепление к поверхности клетки либо интернализацию в эндотелий, последующее внутриклеточное распределение и длительность действия [362]. Текущее состояние разработок по ключевым биомедицинским параметрам структуры систем доставки лекарств в эндотелий вселяет надежды на скорый переход этого механизма доставки лекарственных препаратов в клиническую практику [366]. Несмотря на то, что за последние годы была разработана эффективная противовирусная терапия для многих вирусных инфекций, количество вирусных инфекций и вирусассоциированных заболеваний остается высоким. Рак шейки матки, связанный с персистирующей инфекцией вирусом папилломы человека (ВПЧ), — один из самых распространенных и опасных видов злокачественных новообразований у женщин во всем мире [367]. Наиболее частыми, до 90 % всех случаев инфекционных заболеваний, являются острые респираторные вирусные инфекции (ОРВИ). В России ежегодно регистрируется от 27,3 до 41,2 млн случаев этих заболеваний [368]. В связи с этим были использованы различные подходы к созданию препаратов, обладающих противовирусной активностью [369]. В рамках первого подхода был

разработан ряд наносоединений, в том числе на основе дрожжевых экстрактов, имитирующих структурные компоненты ВПЧ. Созданные препараты при модельной иммунизации мышей продемонстрировали

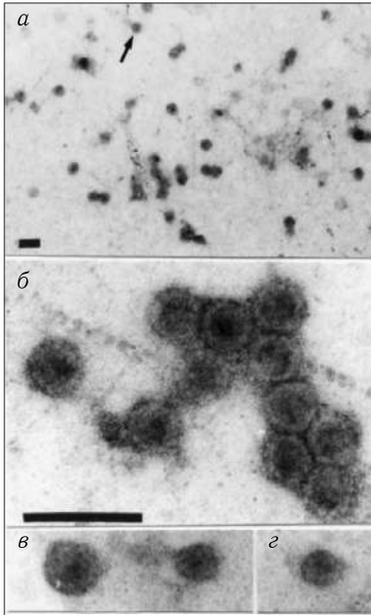


Рис. 11.16. Электронная микрофотография вирусоподобных наночастиц L1 16: а) увеличение $\times 55\,000$; б), в), г) — $\times 350\,000$ (масштабный отрезок соответствует 100 нм) [369]

высокую иммуногенность, а их комплексообразование с пептидами позволяло индуцировать сильный антиген. Второй подход для создания антивирусных препаратов основан (рис. 11.16) на использовании интерференции рибонуклеиновой кислоты (РНК) — недавно выявленного механизма защиты клетки от чужеродного генетического материала, прежде всего от вирусов [370]. При попадании в клетку двухцепочечной РНК она разрезается специальным ферментом, который называется Dicer, на короткие двухцепочечные РНК длиной 21–23 пары нуклеотидов — siRNA (small interfering RNA) [371]. Введение в клетку siRNA против конкретной мРНК-мишени приводит к сайленсингу соответствующего белка, в данном случае к угнетению синтеза вирусного белка. В ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России была экспериментально изучена возможность использования средств на основе siRNA против вирусов *in vitro* и *in vivo* [372]. С этой целью был проведен дизайн siRNA против мРНК

белка Р респираторно-синцитиального вируса — важнейшего респираторного патогена. Испытанные наноструктурные препараты обладали противовирусным профилактическим и терапевтическим потенциалом в целом и высокой противовирусной активностью в отношении ВПЧ и РСВ-инфекции в частности [372].

По данным Всемирной организации здравоохранения заболевания центральной нервной системы являются одной из ведущих причин инвалидизации и смертности населения во всем мире. Лечение этих заболеваний относится к наиболее трудноразрешимым задачам современной медицины — 95% всех существующих лекарств не преодолевают гематоэнцефалический барьер. Однако использование нанотехнологий позволяет решить эту задачу. Так, была показана возможность преодоления гематоэнцефалического барьера поли(бутил)цианоакрилатными наночастицами, в том числе покрытыми полисорбатом 80 (П 80) с сор-

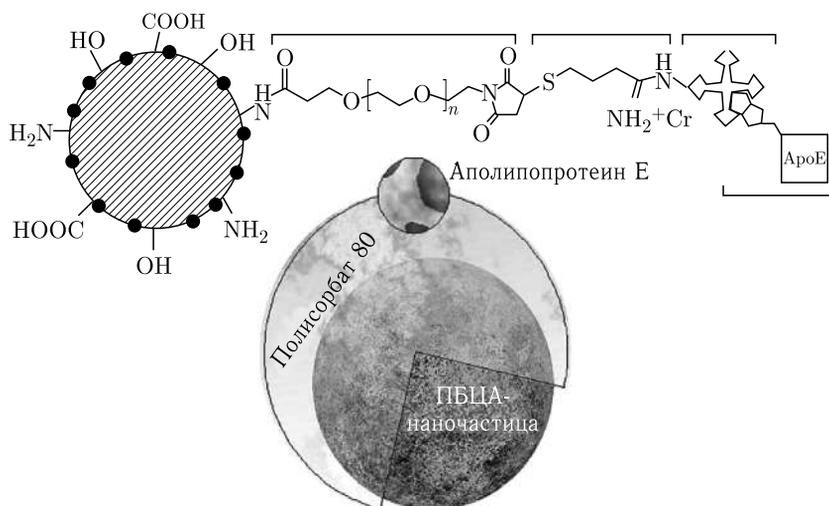


Рис. 11.17. Поли(бутил)цианоакрилатные наночастицы, покрытые полисорбатом 80 (П 80) с сорбированными веществами, которые способны преодолеть гематоэнцефалический барьер [375]

бирванными веществами, которые в свободной форме не проникают в мозг (даларгин, лоперамид и тубокурарин) (рис. 11.17) [373, 374]. Затем была оптимизирована технология получения наносомальных лекарственных веществ различных химических классов, что позволило повысить коэффициент сорбции лекарственных веществ на наночастицах до значений 20–90% [375, 376]. На животных моделях подтвержден эффективный наносомальный транспорт в мозг феназепам, прозерина и фактора роста нервов — нейротрофического пептида — одного из наиболее перспективных, но плохо проникающих в центральную нервную систему без наночастиц, веществ для лечения болезни Альцгеймера, болезни Паркинсона, инсульта, сосудистой деменции, травм головного и спинного мозга [375–377].

Относительно недавно была разработана концепция, предполагающая, что старение — это генетически запрограммированный процесс, являющийся последней стадией индивидуального развития организма (онтогенеза) [378–382]. В соответствии с этой концепцией программа старения приводит к угасанию физиологических функций организма за счет действия токсических производных O₂ (активных форм кислорода, АФК), которые образуются в митохондриях, внутриклеточных органеллах, служащих основными потребителями O₂ в клетке [379, 380]. Для ингибирования программы старения было предложено использовать антиоксиданты, адресованные в митохондрии. В рамках рассматриваемого подхода на основе соединения C₁₂ТРР был синтезирован новый тип соединений (SkQ1), состоящих из пластохинона (антиоксидантная

часть), проникающего катиона и деканового или пентанового линкера [378, 381, 382] (рис. 11.18). Эти положительно заряженные соединения при их введении в живой организм специфически накапливаются в 2 нм слое внутренней митохондриальной мембраны, так как данные органеллы являются единственным отрицательно заряженным отсеком живой клетки [379, 383]. При этом катионная часть молекулы SkQ служит своего рода «электрическим локомотивом» нанометрового размера, транспортирующим антиоксидант (рис. 11.19). Производными SkQ с наиболее высокой проникающей способностью являются 10-(6'-пластохинонил)децилтрифенилфосфоний (SkQ1), 10-(6'-пластохинонил)децилпродамин 19 (SkQR1) и 10-(6'-метилпластохинонил)-децилтрифенилфосфоний (SkQ3). Эксперименты с млекопитающими показали, что SkQ1 удлиняет медианную продолжительность жизни организмов. Эффект SkQ на старение сопровождается резким замедлением развития таких возраст-зависимых патологий, как катаракта, ретинопатия, глаукома, облысение, депрессия, поседение, остеопороз, исчезновение эстрального цикла у самок и либидо у самцов, гипотермия, перекисное окисление липидов и белков и т. д. [381–386].

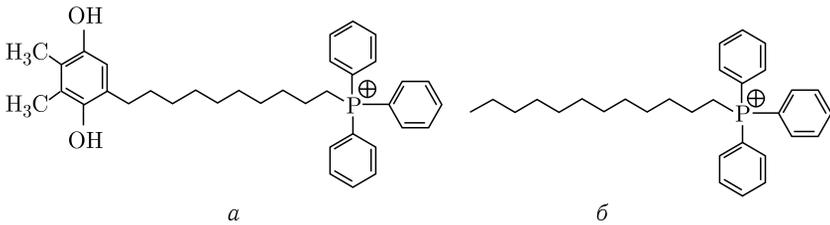


Рис. 11.18. Формулы SkQ1 (а) и C₁₂TPP (б) [378]

SkQ1 практически исключил инфекционные болезни из списка причин смертности. Кроме того, оказалось, что SkQ1 замедляет возрастную инволюцию тимуса и фолликул селезенки, где образуются соответственно Т- и В-лимфоциты — ключевые компоненты иммунной защиты организма [381, 384]. Обнаружено также, что SkQ1 оказывает сильное терапевтическое действие на уже развившуюся ретинопатию, в особенности на врожденную дисплазию сетчатки и катаракту. С помощью капель, содержащих 250 нМ SkQ1, было восстановлено зрение 67 из 89 животных (собаки, кошки, лошади), ослепших вследствие ретинопатии. Капли SkQ1 предотвращали потерю зрения кроликов в модели экспериментального увеита и возвращали зрение уже ослепшим от увеита животным. Благоприятный эффект тех же капель проявлялся и в модели экспериментальной глаукомы [381, 385]. Кроме того, предварительное введение крысам SkQ1 резко уменьшало аритмию изолированных сердец. SkQ1 значительно снижал область повреждения при инфаркте миокарда или инсульте, а также предотвращал гибель животных при ишемии почки [381, 386]. В связи с вышеуказанным

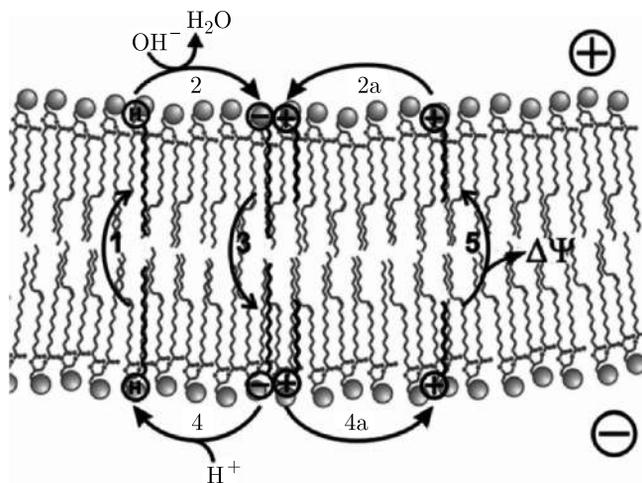


Рис. 11.19. Трансмембранный перенос анионов жирных кислот катионом $C_{12}TPP$ [378]

соединения группы SkQ рекомендуются в качестве многообещающего средства для лечения старения, а также возраст-зависимых патологий [379, 380, 382–387].

В [388] указывается на перспективность использования наноразмерных суспензий селена, получаемых с использованием лазерных технологий, и нанопорошка железа, получаемого низкотемпературным водородным восстановлением, в качестве средств повышения питательной ценности продукции сельского хозяйства. Нанопорошок железа имел размер частиц 15–100 нм. Структура наночастицы порошка показана на рис.11.20. Сама частица диаметром около 15 нм имеет ядро из феррита и окружена оксидной оболочкой толщиной порядка 3 нм, на которой расположены оксидные наночастицы [389]. На основе полученного нанопорошка был разработан биологически активный препарат НаноФЕРВИТ[®] (патенты РФ № 2009029, 2056084, 2058223, 2192756, 2255836, 2296571, патент РСТ № WO 2005/097379). По данным авторов этих работ применение этого препарата в растениеводстве позволяло повысить урожайность пшеницы, кукурузы, подсолнечника, хлопчатника, сахарной и кормовой свеклы на 12–35%. При этом наблюдалось также повышение качества продукции — увеличение содержания аминокислот, клейковины, масла, крахмала и других полезных веществ. Добавки препарата в корма позволяли повысить естественную резистентность животных (скота, птицы, рыбы), снизить заболеваемость в целом и падеж молодняка, повысить продуктивность. На основе препарата разработан ранозаживляющий состав и технология его приготовления [389]. Применение состава снижало сроки ранозаживления на 60%.

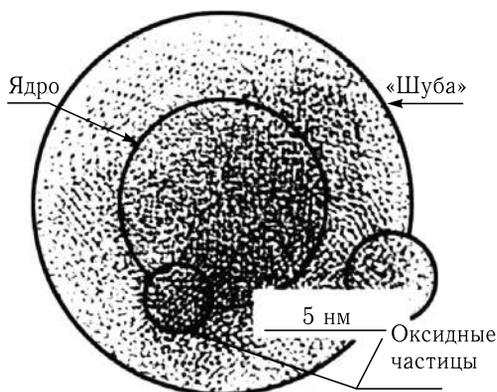


Рис. 11.20. Структура биологически активной наночастицы железа (электронная микроскопия высокого разрешения) [390]

Высокоэффективные нетоксичные регуляторы роста антистрессового действия нового типа (нанобиокомпозиты) получены в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН методом механохимической обработки растительного сырья [389, 390]. Твердофазная механохимическая экстракция проводится путем ударно-сдвигового воздействия на порошковую смесь растительного сырья и реагента в проточном виброцентриробежном активаторе ВЦМ-10. Результатом является

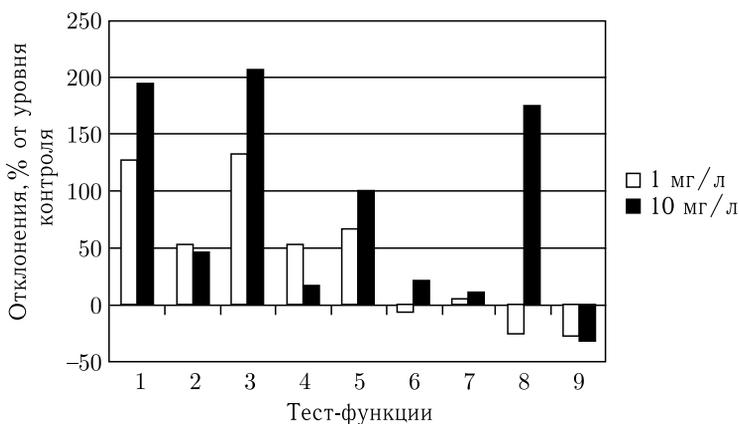


Рис. 11.21. Эффективность влияния регулятора роста ШР-06 в дозах 1 и 10 мг/л на морфогенез при микроклональном размножении *Brassica parus* и *Medicago varia* (отклонения \pm % от уровня контроля). Контроль: 1/2В5 без гормонов. Тест-функции *B. parus*: 1 — высота побега, 2 — число листьев, 3 — число корней, 4 — длина корней, 5 — частота ризогенеза. Тест-функции *M. varia*: 6 — число листьев, 7 — число корней, 8 — длина корней, 9 — частота ризогенеза [390]

измельчение растительных клеток до наномасштабного уровня и перевод целевых веществ (потенциальных регуляторов роста) в водорастворимую активную форму. Так, например, механическая обработка смеси древесной коры с твердой щелочью позволяет получить нанокompозит с развитой поверхностью раздела фаз. Микрочастицы твердой щелочи распределяются по всему объему растительного материала. Добавление воды к такому композиту приводит к предельно полной экстракции целевых веществ в одностадийном процессе, без предварительного обезжиривания. В тест-системе стеблевых узлов рапса (*Brassica napus* L.) добавление препарата ШР-06 в питательную среду в концентрации 1 и особенно 10 мг/л способствовало активизации ризогенеза, роста корней, побегов и листьев (рис. 11.21) [390]. В тест-системе стеблевых узлов люцерны *in vitro* препарат ШР-06, добавленный в питательную среду в дозе 10 мг/л, стимулировал рост побегов, корней, развитие листьев, при этом снижая на треть частоту ризогенеза. Нанопрепараты коры облепихи КО и серотонин в дозах 1 и 0,01 мг/л соответственно (в соотношении 100:1) обеспечили практически одинаковое ускорение морфогенеза люцерны в культуре стеблевых узлов в течение 1 месяца культивирования [390].

11.4. Нанодиагностика и наноинструменты

В настоящее время в области медицины и биотехнологий используется множество различных методов диагностики, однако ряд этих методов имеет существенные ограничения, связанные с чувствительностью анализа, диапазоном измерений, неавтоматизированностью методик, большими затратами времени, требованиями очень дорогостоящего оборудования и расходных материалов. В связи с этим разработка и применение систем диагностики, основанных на нанотехнологиях, является весьма перспективной. Особенно интересной представляется применение нанодиагностики в области экспресс-диагностики и в релаксационной и хирургической практике, а также для диагностики на ранних стадиях заболеваний [14].

Примером эффективного внедрения нанотехнологий в экспресс-диагностику может являться дальнейшее усовершенствование систем так называемой «панельной» диагностики. Работа таких систем основана на определении содержания в крови, моче или других субстанциях селективных маркеров того или иного заболевания и на анализе их соотношения [14]. Панель представляет собой достаточно компактную пластинку, на поверхности которой в определенных помеченных областях располагаются химические вещества, взаимодействующие с заданными белками, метаболитами, антителами и антигенами. При взаимодействии вещества изменяют цвет или начинают флуоресцировать [14]. Диагностика может осуществляться прямо у постели больного и занимает не более 15 мин. Повышение эффективности такой методики основано на внедрении метода детектирования биомолекул гибридными

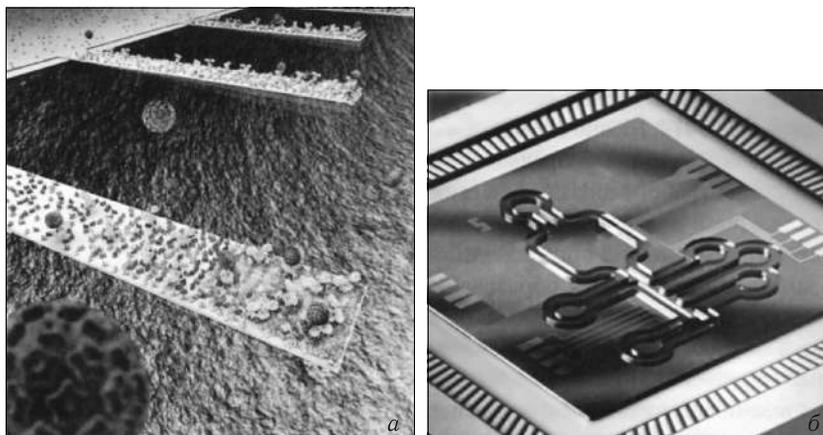


Рис. 11.22. Системы нанодиагностики: а) захват биологически активных молекул сенсорами «молекулярных весов», б) чип для нанодетектирования и анализа бактерий [14]

наноструктурами на основе композитных пленок пористого кремния, покрытых монослоями антител или молекул, комплементарных по отношению к определяемым белкам [14]. Определение концентрации того или иного сорбированного компонента при этом может выполняться с помощью непосредственного измерения массы молекул, хемосорбируемых на поверхности резонансных сенсоров, например кремниевых или пьезокварцевых пластин с высокоразвитой поверхностью — так называемых «молекулярных весов» (рис. 11.22, а). Захват антителом бактерии, вируса или молекулы патогена приводит к изменению частоты колебаний сенсоров, что и позволяет точно определить содержание биологически активного вещества.

Объединив много различных наносенсоров, настроенных на детектирование различных патогенов, в одну матрицу, соединенную с микросхемой, получают диагностический чип для экспресс-диагностики по одной капле крови [14]. В частности, уже созданы прототипы таких чипов для детектирования мутаций ДНК с помощью полимеразной цепной реакции для детектирования и анализа бактерий (рис. 11.22, б).

Другой подход в применении наноматериалов в биотехнологиях связан с распознаванием заболеваний *in vivo* (внутри живого организма). При таком подходе внутрь организма через пластырь на коже, вместе с пищей или путем инъекции вводят наночастицы, представляющие собой гибридные органо-неорганические наноструктуры, специфичные к химическому взаимодействию с определенными типами клеточных органелл. Благодаря малым размерам такие наночастицы могут проникать практически в любые участки организма. При изменении клеточных структур в результате иммунного ответа организма на пато-

генные воздействия такие наночастицы начинают флуоресцировать (рис. 11.23), что можно зафиксировать специальными методами [14].

Еще одним перспективным направлением диагностики, определенным образом связанным с нанотехнологиями, является трехмерная визуализация систем биологических объектов, включая человеческое тело [391]. Современная медицина способна предоставить для такого подхода трехмерные данные о пациенте, полученные на томо-

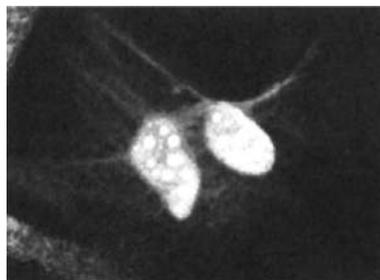


Рис. 11.23. Флуоресцирующие наночастицы CdSe в больных клетках [14]

графах, рентгеновских установках, УЗИ и т.п., а также на основе комплексных данных об анатомии человека разработать трехмерные обобщенные изображения человеческого тела. Задачи нанотехнологии располагаются в области описания и моделирования взаимодействия молекулы лекарственного препарата с рецепторами или белками тканей, а также химических и физиологических процессов. Такие комплексы 3D-визуализации состоят из программной и аппаратной частей. Программная часть — это программное обеспечение, необходимое для создания 3D-моделей интерактивных сред, имитационных моделей, анимаций. Мировой опыт создания центров виртуальной реальности уже существует. Примером может служить создание уникального многоцелевого центра моделирования и трехмерной визуализации Caesar (Center of Advanced European Studies and Research) в городе Бонн [392]. Данный центр имеет возможность трансформироваться в 4 различные конфигурации: 2-х сегментный стереоскопический CADWall, 4-х сегментную L-образную конфигурацию Holobench, 5-ти сегментную кубическую широкоэкрannую конфигурацию, 5-ти сегментный иммерсивный I-Space с высочайшей степенью погружения (рис. 11.24). Основные задачи данного центра — разработки в области «компьютерной хирургии» (computer-aided surgery) и «медицинской визуализации» (medical imaging), разработка новых методов и процедур визуализации и создания трехмерных моделей пациентов.

Развитие клеточной хирургии и изучения функций маломасштабных биологических объектов вызвало прогресс в области разработки миниатюрных рабочих инструментов. При изучении в электронных или атомно-силовых микроскопах точность позиционирования нанобъектов достигает долей нм, однако манипуляции с наномасштабными биообъектами, в том числе проведение операций, требуют применения наноинструментов. Одним из первых наноинструментов можно рассматривать созданный в 1999 г. в Гарвардском университете и использованный на практике нанопинцет [14]. Он представляет собой напыленные на поверхность конусоидальной стеклянной пипетки

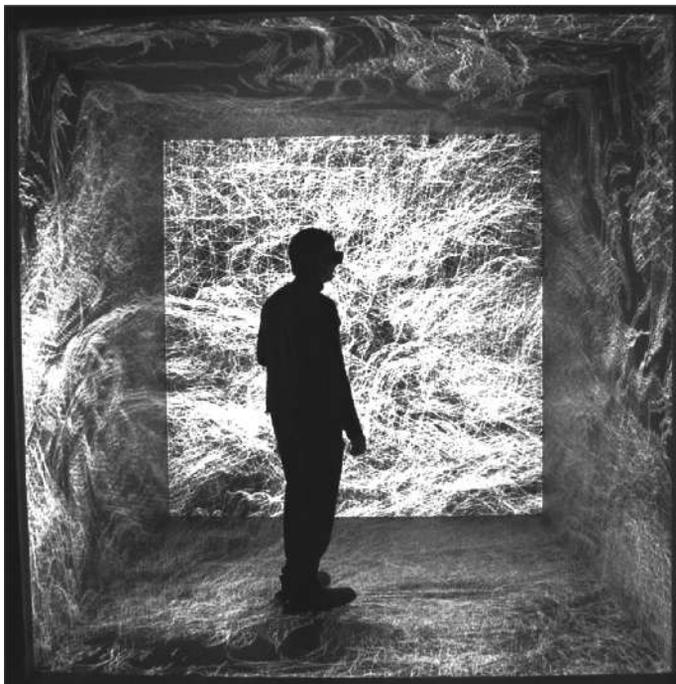


Рис. 11.24. Пример использования комплекса трехмерной визуализации органов человеческого тела на базе центра моделирования и трехмерной визуализации Caesar [391]

две не соприкасающиеся друг с другом пленки золотых электродов, к которым прикреплены пучки многостенных углеродных нанотрубок диаметром примерно 50 нм. При подаче напряжения до 8 В концы трубок смыкаются за счет электростатических сил и могут захватывать частицы размером порядка 300 нм. При снятии напряжения происходит раскрытие нанопинцета. В 2006 г. американские ученые из NIST и Колорадского университета разработали миниатюрный скальпель [14]. Лезвие этого наноскальпеля представляет собой многостенную углеродную нанотрубку, натянутую между двумя заостренными электрохимическим травлением вольфрамовыми иглами. Такой инструмент позволяет препарировать отдельные клетки и ткани с большей точностью и меньшей повреждаемостью по сравнению с используемыми до сих пор для этих целей стеклянными скальпелями. Кроме того с помощью наноскальпеля можно изготавливать срезы толщиной менее 100 нм для непосредственного изучения клеточных тел типа митохондрий, ядер и т.п. в пределах одной клетки. Первый образец наношприца был разработан в 2007 г. в американском Дрексельском университете [14]. Игла наношприца представляет собой полую углеродную нанотрубку

диаметром 200 нм, а резервуар — стеклянный капилляр. Наношприц позволяет вводить жидкие пробы через клеточные мембраны, не повреждая последние. В 2000–2003 гг. были разработаны также нанотермометры и нановесы [14]. Одна из моделей таких весов основана на принципе резонанса — измерения массы наночастиц за счет изменения собственных частот колебаний измерительных наноустройств. Например, резонансную частоту колебаний углеродных нанотрубок можно измерять благодаря их высокой электропроводности. Если один конец углеродной нанотрубки прочно закреплен, а второй конец является свободным, то при приложении к ней внешнего напряжения индуцированный заряд будет сосредотачиваться преимущественно на свободном конце, и за счет электростатических сил будет происходить отклонение нанотрубки от исходного положения [14]. Создавая осцилляции напряжения можно добиться резонанса с частотой собственных колебаний нанотрубки и точно ее измерить. При прикреплении к свободному концу нанотрубки исследуемого образца резонансная частота уменьшится, и по величине уменьшения можно рассчитать массу образца с точностью до 10^{-15} г [14].

Еще одним эффективным инструментом наномедицины может считаться ультразвук [392, 393]. К области ультразвуковой наномедицины относятся работы, в которых наночастицы (мицеллы, липосомы, наноэмульсии, пузырьки, нанокapsулы), вводимые в кровоток, являются средством доставки лекарственных веществ в опухоль, а ультразвук — фактором, стимулирующим их выход.

Один из вариантов метода ультразвуковой нанотерапии злокачественных опухолей характеризуется тем, что наночастицы и их агрегаты образуются непосредственно в опухоли из нетоксичных и нелекарственных прекурсоров, а воздействие ультразвука на опухоль, содержащую агрегаты наночастиц, сопровождается эффектами, приводящими к торможению ее роста, а в некоторых случаях к полной ее ремиссии [394]. Образование наночастиц и их агрегатов непосредственно в опухоли обеспечивается биохимическими особенностями ее роста, совокупность признаков которого носит название атипизма. В результате метаболического атипизма физико-химические условия в опухоли (пониженное значение pH, повышенное содержание ионов кальция в межклеточной жидкости, монотонность липидной структуры мембран) отличаются от условий в окружающих опухоль здоровых тканях. При этом твердая фаза должна выделяться в опухоли после внутривенного введения растворов прекурсоров, кальциевые соли или кислые формы которых в условиях опухоли нерастворимы. Таким образом можно добиться избирательности образования наночастиц и их агрегатов преимущественно в опухоли, используя наименее специфичные, а следовательно, наиболее устойчивые проявления ее атипизма [394]. Терапевтический эффект при действии ультразвука на биологические системы, модифицированные агрегатами наночастиц, по-видимому, достигается за счет дополнительного выделения акустической энергии

в участках, в которых эти агрегаты локализованы. Это происходит благодаря тому, что агрегаты, отличаясь физико-химическими свойствами от биополимерных структур, существенно меняют отклик системы на ультразвуковое воздействие. Они локально изменяют коэффициент поглощения ультразвука, являясь своеобразными преобразователями акустической энергии. При этом включения обеспечивают локализацию акустической энергии в объеме, размер которого определяется главным образом размерами агрегатов и может быть существенно меньше масштаба длины волны ультразвука. Если местами локализации агрегатов являются опухолевые клетки, то дополнительное выделение в этих местах акустической энергии способно обеспечить гибель опухоли или замедлить ее рост.

В Российском онкологическом научном центре им. Н. Н. Блохина РАМН в течение ряда лет ведутся доклинические исследования, направленные на изучение экспериментальной возможности использования ультразвуковой терапии онкологических заболеваний [393]. Эксперименты проводятся на животных с разными типами опухолей и при различных схемах терапии и включают в себя оценку терапевтической эффективности, безвредности и влияния на метастазирование. В результате этих исследований была установлена высокая терапевтическая эффективность метода, выражающаяся в регрессии опухоли в среднем на 75–80% с увеличением продолжительности жизни животных до 2 раз, хорошая переносимость воздействия и отсутствие влияния на метастазирование [394]. По терапевтической эффективности эти результаты были сопоставимы с результатами лечения по оптимальным химиотерапевтическим схемам. Торможение роста опухоли, а в некоторых случаях и полная ее ремиссия, по-видимому, происходят вследствие деструкции мембран опухолевых клеток и клеточных органелл [394]. На рис. 11.25 сопоставлены электронные микрофотографии митохондрий клеток опухоли меланомы В16, необработанной и обработанной ультразвуком (0,88 МГц, 1 Вт/см² + 2,64 МГц, 2 Вт/см²) в присутствии наночастиц ТФС (терафтала). На микрофотографии

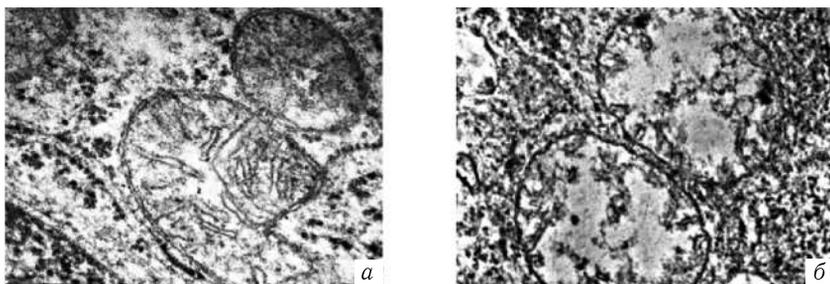


Рис. 11.25. Электронные микрофотографии митохондрий клеток опухоли меланомы В16: а) контроль, б) обработанной ультразвуком в присутствии наночастиц терафтала [394]

опухоли, обработанной ультразвуком, отчетливо видны митохондрии с разрушенными мембранными структурами (критами). Аналогичные дефекты митохондрий при использовании тех же параметров ультразвукового воздействия без терафтала практически отсутствовали.

Анализ результатов показывает, что наночастицы нелекарственных веществ являются эффективными твердофазными соносенсибилизаторами, т. е. «усилителями» противоопухолевого действия ультразвука. Считается, что метод синтеза ТФС непосредственно в опухоли может быть в ряде случаев более простым при клинической реализации и менее токсичным [394]. Этот метод при благоприятном развитии теоретической, экспериментальной и приборной базы рекомендуется как дополняющий существующие методы терапии онкологических заболеваний.

12. ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

Несмотря на то, что научные исследования, посвященные получению и свойствам наноматериалов, начались относительно недавно, и во многих случаях еще не доведены до финальной стадии, многие наноматериалы и изделия из них уже нашли широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности (рис. 12.1). Этому способствовали также наработки того периода времени, когда наноматериалы еще не носили такого названия, а использовался ряд других, более традиционных терминов.

Вместе с тем в процессе проведения исследований и внедрения наноматериалов и нанотехнологий в практику выявился и целый ряд факторов, накладывающих ограничения на их использование.

Так, оказалось, что материалы с наноразмерным зерном отличаются хрупкостью. В ряде случаев, в том числе при использовании методов интенсивной пластической деформации, удается снизить проявление этого нежелательного эффекта, например для нанокристаллических меди, титана и титановых сплавов, интерметаллида Ni_3Al [8, 88]. Тем не менее, проблема остается достаточно актуальной.

Важным ограничением для использования наноструктурных конструктивных материалов является их склонность к межкристаллитной коррозии из-за очень большой объемной доли границ зерен. В свя-



Рис. 12.1. Схема основных областей применения наноматериалов

зи с этим они не могут быть рекомендованы для работы в условиях, способствующих такой коррозии (диффузия с поверхности элементов внедрения и элементов, диффундирующих по границам зерна, высокие температуры в сочетании с коррозионными воздействиями, радиация, состав сплава, склонный к изменениям химического состава по границам зерен, и т. д.).

Другим важным ограничением является нестабильность структуры наноматериалов, а следовательно, нестабильность их физико-химических и физико-механических свойств. Так, при термических, радиационных, деформационных и т. п. воздействиях неизбежны рекристаллизационные, релаксационные, сегрегационные и гомогенизационные процессы, а также явления распада, фазовых превращений, спекания и закрытия нанопор и нанокапилляров, аморфизации или кристаллизации [11]. Например, углеродные нановолокна, предназначенные для передачи жидкости, могут повреждаться под действием вибраций и вследствие возбуждаемой потоком жидкости структурной неустойчивости углерода [38].

При формовании изделий из нанопорошков достаточно остро встает также проблема объединения в агломераты, что может осложнить получение материалов с заданными структурой и распределением компонентов [107].

Наиболее неприятным фактором, ограничивающим использование наноматериалов, является их возможная токсичность. Совершенно безвредные для организма человека вещества, находящиеся в макро- и микроразмерном диапазоне, при переходе в нанодиапазон становятся очень опасными. Токсичность материалов в высокодисперсном состоянии была известна давно, задолго до появления терминологии с приставкой «нано». Примерами могут являться заболевания типа «цинковой лихорадки», вызываемые аэрозолями оксида цинка, образовавшимися при сгорании паров. Такие заболевания, вызванные аэрозолями из частиц Zn, Fe, Pb и их оксидов, к сожалению, встречаются сегодня среди литейщиков и сварщиков [14]. Оксид бериллия, являясь в компактном состоянии инертным и безвредным для здоровья веществом, в виде наночастиц, попадая в легкие, вызывает тяжелое заболевание со смертельным исходом — бериллоз. Огромный ущерб здоровью людей наносит вдыхание наночастиц углерода, образующихся при неполном сгорании автомобильного топлива, на тепловых электростанциях и в табачном дыму [14]. Человеческие легкие, способные достаточно эффективно перерабатывать и удалять большинство обычной органической и минеральной пыли, оказываются совершенно беззащитными перед углеродной, которая остается в них навсегда и вызывает как механическое, так и рефлекторное снижение количества поступающего при дыхании в кровь кислорода [14].

Вредное воздействие на организм человека наночастицы могут оказывать по трем различным механизмам или их комбинации: 1) за счет токсического воздействия самого материала наночастицы (например,

асбест, бериллий, CdSe); 2) за счет каталитического действия инертных самих по себе частиц; 3) за счет собственно наноразмеров частиц [14]. Одним из вариантов второго механизма токсического воздействия может выступать окисление углеводов и белков клеточных органелл за счет каталитического влияния наночастиц ряда веществ. Например, проникновение в клетки организма наночастиц ZnO и TiO₂, являющихся высокоэффективными катализаторами фотоокисления органики, приводит к раковым заболеваниям [14]. К сожалению, наночастицы ZnO и TiO₂ встречаются не только на некоторых химических и ряде других производств, в строительстве или в системах очистки, но и в таких веществах, как косметические кремы «от загара» или «для омоложения». Использование таких кремов привело к увеличению заболеваемости раком кожи на 90% [14]. Углеродные нанотрубки могут катализировать выделение цитокина, являющегося модулятором воспалительных процессов, а при попадании в легкие вызывать прорастание и утолщение соединительной ткани [14]. Третий механизм наиболее показателен. Свойства поверхности наночастиц радикально отличаются от свойств поверхности объемного материала (см. гл. 3). Проникнув в клетку, наночастицы способны присоединяться или внедряться в различные органеллы, деформировать ДНК, приводить к их разрушениям или мутации [14]. Давно известно заболевание силикоз, вызываемое воздействием аэрозолей наночастиц SiO₂, который в макро- и микро-масштабах является совершенно безвредным (песок на пляжах и в детских песочницах). Вдыхание наночастиц хорошо известного и широко применяемого, в том числе при производстве посуды, полимера фторопласта размером около 26 нм при очень маленькой концентрации (60 мкг/м³) вызывает кровоизлияние в легких и приводит к смерти такого живучего зверька, как крыса, за 30 мин, т. е. нанопыль привычного в быту материала на порядок токсичнее по сравнению с боевым отравляющим веществом нервно-паралитического действия VX (крысы гибнут от него за 30 мин при концентрации в воздухе 500 мкг/м³) [14].

Токсичность веществ в наномасштабном диапазоне усугубляется их высокой проникающей способностью. Проникая через клеточные мембраны, наночастицы скапливаются в митохондриях и разрушают их структуру, что приводит не только к поражению дыхательной системы, но и к возникновению злокачественных опухолей плевры и брюшины [14]. Помимо проникновения в организм через легкие, наночастицы способны проникать непосредственно через кожные покровы. Печальным примером служит описанное выше канцерогенное воздействие наночастиц из крема.

В целом при эмпирической оценке токсичности с использованием диаграммы «логарифм летальной дозы — логарифм молярной массы», которая применяется для оценки действия боевых отравляющих веществ и токсинов, токсичность наносистем может быть сопоставима с такими веществами, как столбнячный токсин, ботулические токсины, дифтерийный токсин, палитоксин, рицин [14].

Применение наноструктурированных материалов в изделиях, предназначенных для тканевой инженерии, может существенно повысить эффективность этого метода восстановления поврежденных тканей из-за особенностей взаимодействия наноматериалов с биологическим окружением в организме. Особое состояние поверхности наноматериалов (наношероховатость, высокая поверхностная энергия) обуславливает их активность при взаимодействии с белками, такими как фибронектин, витронектин, ламинин, адсорбция которых предшествует адгезии клеток и регулирует процесс адгезии и последующей жизнедеятельности клеток. Однако наноструктурированный материал может иметь повышенную резорбируемость в организме по сравнению с микроструктурированными материалами, выделяя в биологическое окружение ионы и структурные фрагменты, которые, с одной стороны, могут способствовать генезу, но, с другой стороны, могут быть токсичны для элементов микроокружения. Риски, связанные с применением наноматериалов в тканевой инженерии, некоторые из которых рассмотрены в обзоре [395], пока еще недостаточно исследованы.

Заключение

Разработка наноматериалов и нанотехнологий имеет, в принципе, довольно долгую историю и органически вписывается в историю развития наук о материалах. Однако материалы, имеющие структуру в нанодиапазоне, отличаются от микроструктурных материалов целым рядом специфических особенностей, которые и определяют как перспективы, так и ограничения их практического применения в разных областях человеческой деятельности. В ряде случаев наиболее близко по свойствам и особенностям поведения к наноматериалам примыкают аморфные материалы.

В настоящее время на коммерческом рынке наиболее широко представлены в основном нанопорошки металлов и сплавов, нанопорошки оксидов (кремния, железа, сурьмы, алюминия, титана), ряда карбидов, углеродные нановолокна, фуллереновые материалы. Однако начинают получать широкое распространение одномерные, двухмерные и трехмерные композиты с нанокomпонентами, в которых можно достигнуть оптимального баланса между достоинствами и ограничениями в применении наноматериалов.

В последние годы наметилось нивелирование отставания разработок российских ученых от ведущих западных в области практического использования наноматериалов. Возможно, что проблемы с внедрением этих разработок носят уже экономический, а не научный характер.

Список литературы

1. The Feynman Lectures of Physics / Eds. R.P.Feynman, R.B.Leighton, M.L.Sands. — USA: Addison Wesley Publishing Company, 2005.
2. Андреевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. — М.: Издательский центр «Академия», 2005.
3. Андреевский Р.А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и применение // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5–11.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. — М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2003.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. V. 48. P. 1–29.
6. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. — М.: Наука, 2007.
7. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977.
8. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002.
9. Gleiter H. // Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science / Eds. N.Hansen, T. Leffers, H. Lithold. Roskilde, RISO Nat. Lab. 1981. P. 15–21.
10. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquard P. // Phys. Lett. B. 1984. V. 102. P. 365–369; Z. Metallkunde. 1984. Bd. 75, S. 263–267.
11. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
12. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–13.
13. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий // Нано- и микросистемная техника. 2004. № 8. С. 2–8.
14. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. академика Ю.Д. Третьякова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.
15. Ковальчук М.В. Идеология нанотехнологий. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2010.
16. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. Пер. с англ. — М.: Мир, 2002. С. 292.
17. Roco M.C. From vision to the implementation of the U. S. National Nanotechnology Initiative // J. Nanoparticle Res. 2001. V. 3, № 5–6. P. 353–360.
18. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации / Под ред. акад. В.Я. Шевченко. — М.: Издательство ЛКИ, 2008.
19. Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology / Eds. M.C. Roco, W.S. Bainbridge. — Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001.
20. NSTC, National Nanotechnology Initiative and Its Implementation Plan, Washington: D.C., 2000 and 2002.
21. Федеральная целевая программа «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы». — Сборник инфор-

- мационно-аналитических материалов. — М.: ГУ «Государственная дирекция ЦНТП», 2011. В 3 кн: Кн. 1. Развитие приборно-инструментальной составляющей инфраструктуры наноиндустрии; Кн. 2 «Развитие информационно-аналитической составляющей инфраструктуры наноиндустрии»; Кн. 3 «Развитие методической составляющей инфраструктуры наноиндустрии».
22. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // Физ. мет. металловед. 1999. Т. 88, № 1. С. 50–73.
 23. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 57–63.
 24. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Trans. Jap. Inst. Met. Suppl. 1986. V. 27. P. 43–52.
 25. Андриевский Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М.: Бином, 2012.
 26. Siegel R.W. Nanostructured materials: mind over matter // Nanostruct. Mater. 1994. № 4. P. 121–138.
 27. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. Т. 5. Материалы с заданными свойствами. М.И. Алымов, Г.Н. Елманов, Б.А. Калин, А.Н. Калашников, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, И.И. Чернов, Я.И. Штомбах, А.В. Шульга. — М.: МИФИ, 2008.
 28. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. — М.: МИФИ, 2004.
 29. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов. — М.: Наука, 2003.
 30. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. — М.: Наука, 1983.
 31. Kramer I.R. Surface layer effects on the mechanical behavior of metals // Advances Mech. and Phys. Surface. 1986. V. 3. P. 109–260.
 32. Колмаков А.Г. Использование положений системного подхода при изучении структуры, особенностей пластической деформации и разрушения металлов // Металлы. 2004. № 4. С. 98–107.
 33. Palumbo G., Thorpe S.J., Aust K.T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials // Scripta metallurgica. 1990. V. 24. P. 1347–1350.
 34. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения // Металлы. 2003. № 3. С. 3–16.
 35. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. — М.: ЭЛИЗ, 2007.
 36. Алымов М.И. Методы получения нанопорошков. — М.: МИФИ, 2004.
 37. Алымов М.И. Перспективные металлические наноматериалы // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 2. С. 54–60.
 38. Yoon J., Ru C.Q., Mioduchowski A. Vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid // Composites Science and Technology, 2005. V. 65. Is. 9. P. 1326–1336.
 39. Цветков Ю.В. Плазменная металлургия — перспективная технология XXI века // Металлы. 2001. № 5. С. 24–31.
 40. Цветков Ю.В., Самохин А.В. Плазменная нанопорошковая металлургия. — Киев: Автоматическая сварка, 2008.

41. Цветков Ю.В., Самохин А.В., Алексеев Н.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40, № 2. С. 120–126.
42. Цветков Ю.В., Николаев А.В., Панфилов С.А. Плазменная металлургия. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1992.
43. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин И.Г., Ставер А.М. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 6. С. 111–116.
44. Благоевещенский Ю.В., Панфилов С.А. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии // Электрометаллургия. 1999. № 3. С. 33–41.
45. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. — М.: Металлургия, 1988.
46. Карлов Н.В., Кириченко М.А., Лукьянчук Б.С. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 3. С. 223.
47. Леонтьева О.Н., Трегубова И.В., Алымов М.И. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 5. С. 156–159.
48. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. — М.: Наука, 1993.
49. Вишенков С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий. — М.: Машиностроение, 1975.
50. Павлюхина Л.А., Одегова Г.В., Зайкова Т.О. // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. Вып. 7. С. 1139.
51. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии. — М.: Высшая школа, 1987.
52. Алексеев А.Ф., Дякин Е.В., Палеха К.К. и др. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом // Порошковая металлургия. 1990. № 1. С. 1–4.
53. Лопато Л.М., Дудник Е.В., Зайцев З.А. и др. Применение криохимического метода получения порошков в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ // Порошковая металлургия. 1992. № 6. С. 51–53.
54. Zhang S.C., Messing G.L. Synthesis of Solid, Spherical Zirconium Particles by Spray-Pyrolysis // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 1. P. 61–67.
55. Галахов А.В., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г. Наноструктурированные керамические порошки // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 9–10. С. 131–135.
56. Галахов А.В., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г., Баранов Е.Е., Лазарев Э.М., Гордеев А.С., Аладьев Н.А., Мухина Ю.Э. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // Перспективные материалы. 2009. № 3. С. 33–37.
57. Антипов В.И., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Баранов Е.Е., Лазарев Э.М., Аладьев Н.А., Мухина Ю.Э. Трансформационно-упрочненная $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ керамика на основе порошков, синтезированных методом ультразвукового распылительного пиролиза // Перспективные материалы. 2011. № 1. С. 53–57.
58. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653–692.

59. *Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.* Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
60. *Рябых С.М., Сидорин Ю.Ю.* Образование и свойства ультрадисперсных частиц металла при разложении азидов тяжелых металлов // Физикохимия ультрадисперсных сред. — М.: Наука, 1987. С. 127–132.
61. *Алымов М.И., Леонтьева О.Н.* Нанокристаллические материалы на основе никеля // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 4. С. 108–111.
62. *Леонтьева О.Н., Алымов М.И., Теплов О.А.* Гетерофазный синтез железо-медных порошков // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 105–109.
63. Новое в технологии получения материалов / Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. — М.: Машиностроение, 1990.
64. *Gunter V., Kimpfmann A.* Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation // Nanostruct. Mater. 1992. V. 1. № 1. P. 27–30.
65. *Дробаха Г.С.* Исследование термостабильности наноструктурных покрытий на основе системы $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 713–715.
66. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys proceedings of the Materials Research Society Annual Meeting, November 1981, Boston Park Plaza Hotel, Boston, Massachusetts, USA / Eds. B.H. Kear, B.C. Giessen, M. Cohen. — New York: Elsevier Science Pub. Co., 1982.
67. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–30.
68. *Ген М.Я., Миллер А.В.* Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 2. С. 150.
69. *Ген М.Я., Платэ И.В., Стоенко Н.И. и др.* Левитационно-струйный метод конденсационного синтеза ультрадисперсных порошков сплавов и окислов металлов и особенности их структур // Физикохимия ультрадисперсных сред. — М.: Наука, 1987. С. 151–157.
70. *Iwata S., Mihata K.* Nanometer-sized beta-Mn and amorphous Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. № 1–4. P. 305–308.
71. *Champion Y., Bigot J.* Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders // Scr. Met. 1996. V. 35. № 4. P. 517–522.
72. *Ohmura E., Namba Y.* // Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. 1985. V. A51. № 469. P. 2231–2238.
73. *Nied R.* Die Fließbett-Gegenstrahlmühle // Aufbereitungs-Technik. 1982. B. 23. S. 236–242.
74. *Jonsson S., RuRuthardt R.* New concept for superior quality metal powder production // Modern Developments in Powder Metallurgy / Ed. by Aqua E.N., Whitman Ch.I. — Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1985. V. 15. P. 119–129.
75. *Bykov Y., Gusev S., Eremeev A. et al.* Sintering of nanophase oxide ceramics by using millimeter-wave radiation // Nanostr. Mat. 1995. V. 6. № 5–8. P. 855–858.

76. *Chen I.-W., Wang X.H.* Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth // *Nature*. 1996. V. 404. № 9. P. 168–171.
77. *Mishra R.S., Schneider J.A., Shackelford J.F., Mukherjee A.K.* Plasma activated sintering of nanocrystalline γ -Al₂O₃ // *Nanostr. Mat.* 1995. V. 5. № 5. P. 525–544.
78. *Alymov M.I., Leontieva O.N.* Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts // *Nanostr. Mat.* 1995. V. 6. № 1–4. P. 393–395.
79. *Von Allmen M., Huber E., Blatter A., Affolter K.* // *Inter. J. Rapid. Solidification*. 1985. № 1. P. 15–25.
80. *Брагин В.Б., Иванов В.В., Иванова О.Ф. и др.* Износостойкость керамики с тонкой структурой на основе Al₂O₃, допированного магнием, титаном или цирконием // *Перспективные материалы*. 2004. № 6. С. 48–55.
81. *Иванов В.В., Ранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А.* Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // *Материаловедение*. 1997. № 5. С. 49–55.
82. *Иванов В.В., Кайгородов А.С., Хрустов В.Р. и др.* Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композиционных нанопорошков // *Российские нанотехнологии*. 2006. № 1–2. С. 201–207.
83. *Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков Ю.П.* Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // *Перспективные материалы*. 2002. № 1. С. 76–83.
84. *Люшинский А.В., Хохлачева Н.М., Падерно В.Н.* Получение тонких пористых никелевых лент и кинетика их спекания // *Порошковая металлургия*. 1991. № 4. С. 20–24.
85. *Vinogradov A.Yu., Agnew S.R.* Nanocrystalline Materials: Fatigue / *Encyclopedia of Nanotechnology*. — N.Y.: Marcel Dekker, 2004. P. 2269–2288.
86. *Виноградов А.Ю., Хасимото С.* Усталость ультрамелкозернистых материалов, полученных равноканальным угловым прессованием // *Металлы*. 2004. № 1. С. 51–62.
87. *Mughrabi H., Huppel H.W., Kautz M.* Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation // *Scripta Materialia*. 2004. V. 51. P. 807–812.
88. *Валиев Р.З., Александров И.В.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000. — 272 с.
89. *Поварова К.Б., Алымов М.И., Гаврилин О.С. и др.* Структура и свойства компактных образцов тяжелых сплавов системы W–Ni–Fe–Co, приготовленных из нанопорошков // *Металлы*. 2008. № 1. С. 65–69.
90. *Герентьев В.Ф., Алымов М.И., Колмаков А.Г. и др.* Циклическая прочность субмикроструктурного никеля, полученного методом спекания нанопорошка // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 164–169.
91. *Уварова Н.Е.* Наноструктурированная стеклокерамика для матричных составов высокотемпературных композиционных материалов // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск № 5, С. 356–357.
92. *Поварова К.Б., Алымов М.И., Дроздов А.А.* Тяжелые вольфрамовые сплавы на основе нанопорошков // *Вопросы материаловедения*. 2008. № 2(54). С. 94–99.

93. Хашковский С.В., Шилова О.А., Хамова Т.В., Ефимова Л.Н. Химия и химическая технология золь-гель синтеза наноразмерных «скин» слоев на поверхности дисперсного оксида алюминия // Сб. тезисов докладов участников Второго Междунар. форума по нанотехнологиям, Москва, 6–8 октября 2009 г., М.: Rusnanotech, 2009. С. 413–415.
94. Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Калашиников И.Е. и др. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов // *Металлы*. 2007. № 3. С. 79–84.
95. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Панфилов А.В., Панфилов А.А. Функционально армированные алюмоматричные композиционные материалы, изготовленные центробежным литьем // *Перспективные материалы*. 2007. Спец. выпуск. Сентябрь. С. 269–272.
96. Тихонов Н.Н. Микроструктура и физико-механические свойства композитов на основе полисульфона и наноалмазов детонационного синтеза // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 154–158.
97. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-механические свойства // *Российский химический журнал*. 2004. Т. XLVIII. № 5.
98. Пост Г., Долматов В.Ю., Марчуков В.А. и др. Промышленный синтез детонационных ультрадисперсных алмазов и некоторые области их использования // *Журнал прикладной химии*. 2002. Т. 75, вып. 5. С. 773–776.
99. Леонтьев В.Г. Термомангнитные свойства наночастиц бинарных металлических твердых растворов (Ni–Cu) // Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 70 лет». — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 226–235.
100. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имиенник В.К. и др. Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // *Российские нанотехнологии*. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 134–141.
101. Колмаков А.Г., Михаилов Б.П., Казин П.Е., Апалькина И.В. Оптимизация микроколичеств карбида ниобия в сверхпроводящей керамике $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ с использованием подхода мультифрактального формализма // *Неорганические материалы*. 2003. Т. 39, № 4. С. 495–504.
102. Колмаков А.Г., Михаилов Б.П., Казин П.Е., Лоскутов А.В., Глебова Н.В. Влияние микродобавки TaC на структуру и свойства сверхпроводящей керамики $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40, № 7. С. 873–883.
103. Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Буслаева Е.Ю. и др. Получение наночастиц висмута в опаловой матрице восстановлением соединений висмута СКФ изопропанолом // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42. № 5. С. 547–550.
104. Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Буслаева Е.Ю. и др. Восстановление солей различных металлов в опаловой матрице изопропанолом в сверхкритическом состоянии // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42. № 9. С. 1065–1069.
105. Левинский Ю.В., Благовещенский Ю.В., Вольдман Г.М., Мельник Ю.В. Механизм укрупнения нанопорошков ниобия, молибдена и вольфрама

- при отжиге в вакууме и в водороде // *Материаловедение*. 2006. № 10. С. 38–47.
106. *Исаева Н.В.* Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 402–407.
107. *Колмаков А.Г., Алымов М.И.* Особенности свойств наноматериалов и основные направления их использования // *Перспективные материалы*. 2006. № 5. С. 5–13.
108. *Saida J., Inoue A., Masimoto T.* // *Mater. Sci. Eng. A*. 1991. V.133. P. 771–774.
109. *Собур Д.А.* Создание нанокристаллических пленок с развитой структурой поверхности на основе оксида титана // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 692–696.
110. *Roming M., Feldmann J.C.* Selective synthesis of a- and b-SrHPO₄ nanoparticles // *Mater Sci*. 2008. V. 43. P. 5504–5507.
111. *Sahaaym U., Norton M.G.* Advances in the application of nanotechnology in enabling a «hydrogen economy» // *Mater Sci*. 2008. V. 43. P.5395–5429.
112. *Guo X., Waser R.* // *Prog. Mater. Sci*. 2006. V. 51. P. 151.
113. *Fergus J.W.* // *J. Power Sour*. 2006. V. 162. P. 30.
114. *Tang C.Q., Liu L., Qian X.L., Guo X., Sun Y.Q., Yao K.L., Cui K.* // *Ionics*. 1998. V. 4. P. 472.
115. *Perry N.H., Kim S., Mason T.O.* Local electrical and dielectric properties of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia // *J. Mater. Sci*. 2008. V. 43. P. 4684–4692.
116. *Qina D.-H., Zhang H.-L., C.-L. Xua et al.* Magnetic domain structure in small diameter magnetic nanowire arrays // *Applied Surface Science*. 2005. V. 239. P. 279–284.
117. *Хозин В.Г., Карасева И.П., Зарипова В.М., Морозов Н.М.* Применение наноразмерного оксидгидроксида алюминия (γ -AlOOH) для модификации строительных материалов // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 364.
118. *Дудкин Б.Н., Макаров С.А., Мельничук Д.Г., Истомина Е.И.* // *Электронный журнал «Исследовано в России»*. 2006. Т. 206. С. 2419–2428.
119. *Чернышова Т.А., Калашиников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И.* Получение алюмоматричных композиционных материалов с наноразмерными модификаторами методами жидкофазного совмещения // *ФизХОМ*. 2006. № 1. С. 85–90.
120. *Панфилов А.В., Панфилов А.А., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И.* Применение алюмоматричных композиционных материалов в узлах трения промышленного оборудования и транспортной техники // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2006. № 5. С. 38–43.
121. *Chernyshov G.G., Kobernik N.V., Chernyshova T.A., Mikheev R.S.* Fusion welding of aluminium based metal matrix composites // *Перспективные материалы*. 2007. Спец. выпуск. Сентябрь. С. 260–263.
122. *Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Панфилов А.В., Панфилов А.А.* Функционально армированные алюмоматричные композиционные материалы, изготовленные центробежным литьем // *Перспективные материалы*. 2007. Спец. выпуск. Сентябрь. С. 269–272.

123. Чернышова Т.А., Болотова Л.К., Кобелева Л.И., Калашиников И.Е., Быков П.А. Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов // *Металлы*. 2007. № 3. С. 79–84.
124. Chernyshova T.A., Bolotova L.K., Kobleva L.I., Kalashnikov I.E., Bykov P.A. Effect of Refractory Nanoparticles on the Structural Modification of Metal — Matrix Composites // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007. № 3. P. 236–341.
125. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К., Панфилов А.В. Алюмоматричные композиционные материалы антифрикционного назначения // *Машины, технология, материалы*. 2007. № 2–3. P. 181–184.
126. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Калашиников И.Е., Болотова Л.К. Новые алюмоматричные композиционные материалы триботехнического назначения: принципы создания и перспективы // *Сб. научных трудов «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. — Байкова 70 лет»*. — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 385–404.
127. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Калашиников И.Е., Болотова Л.К. О модифицировании литых композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами // *Металлы*. 2009. № 1. С. 79–87.
128. Михеев Р.С., Чернышова Т.А., Калашиников И.Е., Кобелева Л.И. Разработка композиционных материалов системы Al-Ti-TiC // *ФизХОМ*. 2009. № 3. С. 85–90.
129. Чернышова Т.А., Калашиников И.Е., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. Исследование модифицирующего влияния добавок нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, на структуру литых алюмоматричных КМ // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4, № 7–8. С. 149–154.
130. Калашиников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И., Катин И.В., Чернышова Т.А. Изготовление высокоармированного алюмоматричного композиционного материала // *ФизХОМ*. 2009. № 6. С. 51–56.
131. Chernyshova T.A., Kobleva L.I., Kalashnikov I.E., Bolotova L.K. Cast aluminum-matrix composite materials with refractory nanoparticles // *Rare Metals*. 2009. V. 28. Spec. Issue. P. 179–183.
132. Koczak M.J., Khatri S.C., Allison J.E., Bader M.G. // *Fundamental of metalmatrix Composites* / Ed. by Suresh S., Mortensen A. and Needleman A. — N.Y.: Butterworth-Heinemann, 1993.
133. Cao G., Choi H., Konishi H., Kou S., Lakes R., Li X. Mg-6Zn/1.5%SiC nanocomposites fabricated by ultrasonic cavitation-based solidification processing // *J. Mater Sci*. 2008. V. 43. P. 5521–5526.
134. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. — М.: Наука, 1999.
135. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. — М.: «Лидер М», 2008.
136. Калита В.И., Комлев Д.И., Яркин В.В. и др. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой // *Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН — 70 лет»*. — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 415–436.
137. Конструкционные материалы / Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова. — М.: Машиностроение, 1990.

138. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизующиеся металлические сплавы и наноструктурные материалы на их основе // *Металловедение и термическая обработка*. 2005. № 7. С. 27–33.
139. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С. и др. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении композиционного микропровода на основе магнитомягкого сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ // *Перспективные материалы*. 2009. № 1. С. 79–85.
140. Умнов П.П., Молоканов В.В., Куракова Н.В., Шалыгин А.Н., Гришин В.Н., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила — стеклянная оболочка // *Деформация и разрушение материалов*. 2007. № 10. С. 40–46.
141. Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ // *Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 2. С. 28–33.
142. Молоканов В.В., Умнов П.П., Куракова Н.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Шалыгин А.Н., Ковнеристый Ю.К. Оптимизация технологии получения композиционного материала: высокопрочная проволока — аморфный поверхностный слой из магнитомягкого Co-сплава // *Перспективные материалы*. 2006. № 4. С. 93–99.
143. Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Ковнеристый Ю.К. Влияние технологических факторов на качество поверхности проволоки-композита с аморфным металлическим покрытием // *Деформация и разрушение материалов*. 2006. № 12. С. 38–42.
144. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Умнов П.П., Куракова Н.В., Молоканов В.В. Механические свойства композиционного материала «высокопрочная мартенситно-старееющая проволока-основа с аморфным магнитомягким $\text{C}_{60}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ сплавом» после отжига // *Перспективные материалы*. 2007. Спец. выпуск. Сентябрь. С. 524–526.
145. Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситно-старееющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. № 3. С. 28–35.
146. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000.
147. Косицина И.И., Сагарадзе В.В., Копылов В.И. Формирование высокопрочного и высокопластичного состояния в метастабильных аустенитных сталях методом равноканально-углового прессования // *ФММ*. 1999. Т. 88. № 5. С. 84–89.
148. Терентьев В.Ф., Добаткин С.В., Просвирнин Л.В., Банных И.О., Рыбальченко О.В., Рааб Г.И. Усталостная прочность субмикроструктурной аустенитной стали X18Ni10T после равноканального углового прессования // *Деформация и разрушение материалов*. 2008. № 10. С. 30–38.

149. Терентьев В.Ф., Банных И.О., Блинов Е.В., Пруцков М.Е., Колмаков А.Г. Усталостная прочность аустенитной нержавеющей азотсодержащей стали 05X22AG15H8M2Ф-Ш // Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 70 лет». — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 136–152.
150. Estrin Y., Hellmig R.J., Janecek M. et al. Effect of ECAP on the Mechanical Properties of Magnesium Alloys // Ultrafine Grained Materials IV / Ed. by Y.T. Zhu et al. TMS (Minerals, Metals & Materials Society). 2006. P. 381–388.
151. Просвирнин Д.В. Усталостная прочность магниевго сплава после равноканального углового прессования // Сб. статей по материалам VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (М., 17–19 ноября 2009 г.) / Под ред. акад. Ю.В. Цветкова. — М.: Интерконтакт Наука, 2009. С. 557–563.
152. Kotura S., Furukawa M., Horita Z. et al. Optimization the procedure of equal-channel angular pressing for maximum superplasticity // Mater. Sci. Eng. 2001. V. A297. P. 111–118.
153. Переверзенцев В.Н., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И. и др. Высокоскоростная сверхпластичность Al-Mg-Sc-Zr сплавов // Металлы. 2004. № 1. С. 36–43.
154. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. — Челябинск: Металлургия, 1991.
155. Bunshah R.F. et al. Deposition technologies for films and coating. — Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publikations, 1982.
156. Frey H., Kienel G. Dünnschichttechnologie. — Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987.
157. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. — М.: Металлургия, 1992.
158. Никитин М.М. Технология и оборудование вакуумного напыления. — М.: Металлургия, 1992.
159. Реди Дж. Промышленные применения лазеров. — М.: Мир, 1981.
160. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. — М.: Сов. радио, 1970.
161. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979.
162. Preece C.M., Hirvonen J.K. Ion implantation metallurgy. — N.Y.: TMS-AIME, 1980.
163. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion, and Electron Beams. — N.Y.: Plenum Press, 1983.
164. Shworth V.A., Grant W.A., Procter R.P.M. Ion implantation into metals. — N.Y.: Pergamon Press, 1982.
165. Hirvonen J.K. Ion implantation. — N.Y.: Academic Press, 1980.
166. Быковский Ю.А., Неволин В.Н., Фоминский В.Ю. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
167. Ягодкин Ю.Д. Ионно-лучевая обработка металлов и сплавов // Итоги науки и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». — М.: ВИНТИ, 1980. Т. 14. С. 142–185.
168. Хаюров С.С. Термическая и химикотермическая обработка металлов и сплавов с использованием ионных и лазерных пучков // Итоги науки

- и техники сер. «Металловедение и термич. обработка металлов». — М.: ВИНТИ, 1990. Т. 24. С. 167–221.
169. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. — М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004.
170. Заболотный В.Т. Ионное перемешивание в твердых телах. — М.: МГИЭМ(ТУ), 1997.
171. Штанский Д.В., Левашов Е.А. Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2001. № 3. С. 52–62.
172. Koba S., Žužeka K., Sarantopoulou E. et al. Nanocrystalline Sm–Fe composites fabricated by pulse laser deposition at 157 nm // Applied Surface Science. 2005. V. 248. P. 349–354.
173. Amoroso S., Ausaniob G., de Lisio C. et al. Synthesis of nickel nanoparticles and nanoparticles magnetic films by femtosecond laser ablation in vacuum // Applied Surface Science. 2005. V. 247. P. 71–75.
174. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al. Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films // Nanotechnology. 2000, № 11. P. 270–273.
175. Caricato A.P., Baruccab G., Di Cristoforo A. et al. Excimer pulsed laser deposition and annealing of YSZ nanometric films on Si substrates // Applied Surface Science. 2005. V. 248. P. 270–275.
176. Колмаков А.Г., Геров В.В., Баранов Е.Е. и др. Влияние магнетронного покрытия из алюминия на механические свойства мартенситно-старееющей стали // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 10. С. 7–12.
177. Григорьянц А.Г., Сафонов А.И. Методы поверхностной лазерной обработки. — М.: Высшая школа, 1987.
178. Макарова Т.П. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 257–293.
179. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Сошников И.П. и др. Применение концепции мультифракталов для характеристики структурных свойств композитных пленок фуллерена C₆₀, легированных CdTe // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, вып. 14. С. 8–14.
180. Нащекин А.В., Колмаков А.Г., Когновицкий С.О. и др. Информационный анализ наноструктурных особенностей композитных фуллереноосновных пленок C₆₀-CdTe // Перспективные материалы. 2003. № 1. С. 36–45.
181. Шефтель Е.Н., Утицкий С.И., Иванов А.Н. и др. Рентгеновское исследование влияния температуры отжига на фазово-структурное состояние пленок Fe₇₉Zr₁₀N₁₁, полученных магнетронным напылением // Физика металлов и металловедение. 2008. Т. 105. № 5. С. 1–6.
182. Шефтель Е.Н., Шальгина Е.Е., Усманова Г.Ш. и др. Влияние отжига на магнитные свойства и микроструктуру нанокompозитных Fe-ZrN пленок // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 20. С. 64–72.
183. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent Diodes // Applied Physics Letters. 1987. V. 51. № 12. P. 913–915.
184. Kimura M., Hara Y., Okeyama T., Inoue S., Shimoda T. Classification of Driving Methods for TFT-OLEDs and Novel Proposal Using Time Ratio

- Grayscale and Current Uniformization // IEICE Trans. Electron. 2005. V. E88-C. № 11. P. 2043.
185. Витухновский А.Г., Овчинников А.В., Амброзевич С.А. и др. Органический полевой транзистор на основе пентацена и парилена // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 56–58.
186. Inoue T., Nakayama T., Ando Y. et al. Polarization Engineering on Buffer Layer in GaN-based Heterojunction FET's // IEEE Transactions on Electron Devices. 2008. V. 55. № 2. P. 483–488.
187. Матвеев Ю.А., Амелин Д.В., Енюшкина Е.Н. и др. СВЧ-транзисторы на гетеросистеме AlGaIn/GaN с удельной выходной мощностью 3 Вт/мм // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 82–83.
188. Симон Г., Тома М. Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. — Челябинск: Металлургия, 1991.
189. Bunshah R.F. et al. Deposition technologies for films and coating. — Park Ridge, New Jersey (USA): Noyes Publikations, 1982.
190. Frey H., Kienel G. Dünnschichttechnologie. — Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987.
191. Колмаков А.Г., Геров В.В., Баранов Е.Е., Краснобаев Н.Н., Терентьев В.Ф. Влияние магнетронного покрытия из стали 12Х18Н10Т на деформацию и разрушение мартенситно-старееющей стали при статическом растяжении // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 1. С. 21–28.
192. Колмаков А.Г., Геров В.В., Баранов Е.Е., Краснобаев Н.Н., Терентьев В.Ф. Влияние магнетронного покрытия из алюминия на механические свойства мартенситно-старееющей стали // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 10. С. 7–12.
193. Колмаков А.Г., Митин В.С., Краснобаев Н.Н., Терентьев В.Ф. Влияние магнетронных покрытий из сплава МР-46 на механические свойства малолегированных сплавов молибдена // Физика и химия обработки материалов. 1993. № 3. С. 92–97.
194. Колмаков А.Г., Рыбакова Л.М., Терентьев В.Ф. Влияние магнетронного покрытия из сплава Мо-46%Re на эволюцию дислокационной структуры приповерхностных слоев молибдена при статическом растяжении // Физика и химия обработки материалов. 1994. № 2. С. 76–85.
195. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Краснобаев Н.Н., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баранов Е.Е., Пруцков М.Е. Влияние магнетронного покрытия из Та на механические свойства TiNi // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 458–459.
196. Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. // J. Materials Synthesis and Processing. 1999. V. 7. № 3. P. 187–193.
197. Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films // Thin Solid Films, 2005. V. 482. P. 120–125.
198. Fang T.-H., Jian S.-R., Chuu D.-S. Nanomechanical properties of TiC, TiN and TiCN thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // Applied Surface Science. 2004. V. 228. Is. 1–4. P. 365–372.

199. *Andrieuski R.A.* Review. Films of interstitial phases: synthesis and properties // *J. of Materials Science*. 1997. V. 32. P. 4463–4484.
200. *Штанский Д.В., Левашов Е.А.* Многокомпонентные наноструктурные тонкие пленки: проблемы и решения // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. 2001. № 3. С. 52–62.
201. *Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В.* Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. — Томск: изд-во ТПУ, 2008.
202. *Oudrhiri-Hassani F. et al.* // *Applied Surface Sci.* 2008. V. 254. № 18. P. 5796–5802.
203. *Mugnier E. et al.* // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. № 7. P. 1453–1456.
204. *Mauvernay B. et al.* // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008. V. 320. P. 58–62.
205. *Таиладе Ф., Пресмане Л., Барнабе А. и др.* Наноструктурированные тонкие оксидные пленки, полученные радиочастотным напылением на керамические мишени // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 18–19.
206. *Palmer R.E., Pratontep S., Boyen H.-G.* Nanostructured surfaces from size-selected clusters // *Nature materials*. 2003. V. 2.
207. *Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хиплер Р.* Магнетронная плазма и нанотехнология // *УФН*. 2007. Т. 177. № 5. С. 503.
208. *Marcel Di Vece, Young Neil P., Ziyou Li, Yu Chen, Palmer Richard E.* Co-deposition of Atomic Clusters of Different Size and Composition // *Small*. 2006. V. 2. № 11. P. 1270–1272.
209. *Золкин А.С., Неклюдова М.А.* Плазма магнетронно-распылительной системы как источник наночастиц металлов // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 125–128.
210. *Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Старостин Е.Е., Геминев В.Н.* Влияние медного покрытия (совмещение вакуумного напыления с ионной имплантацией) на механические свойства молибденовой проволоки // *Физика и химия обработки материалов*. 1992. № 3. С. 85–88.
211. *Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф., Заболотный В.Т., Старостин Е.Е.* Влияние ионно-плазменного рениевого покрытия на механические свойства молибденовой проволоки // *Физика и химия обработки материалов*. 1992. № 5. С. 21–27.
212. *Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Терентьев В.Ф.* Мультифрактальный анализ особенностей разрушения приповерхностных слоев молибдена // *Металлы*. 1993. № 4. С. 164–178.
213. *Встовский Г.В., Бунин И.Ж., Колмаков А.Г., Танитовский И.Ю.* Мультифрактальный анализ поверхностей разрушения твердых тел // *Докл. Российской академии наук*. 1995. Т. 343. № 5. С. 613–615.
214. *Сунгатулин А.Р., Сергеев В.П., Сергеев О.В., Федорищева М.В.* Модификация механических свойств и структурно-фазового состояния высокопрочных сталей при ионнопучковом наноструктурировании поверхностного слоя // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября

- 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 524–525.
215. *Старостин Е.Е., Колмаков А.Г.* Мультифрактальное описание топографической структуры покрытий, полученных термическим напылением в вакууме // Физика и химия обработки материалов. 1998. № 5. С. 38–47.
216. *Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Светов В.И., Старостин Е.Е.* Топография покрытий, полученных методом ионно-атомного осаждения // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 5. С. 51–54.
217. *Иевлев В.М., Тураева Т.Л., Латышев А.Н. и др.* Влияние фотонного облучения на процесс рекристаллизации тонких металлических пленок // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 103. № 1. С. 61–66.
218. *Иевлев В.М., Солдатенко С.А., Куцев С.Б., Горожанкин Ю.В.* Влияние фотонной активации на твердофазное взаимодействие в гетеро-структуре (111)Si–Ni–Pt // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 808–815.
219. *Андреевский Р.А., Глезер А.М.* Прочность наноструктур // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337–358.
220. *Baldoni J.G., Buljan S.T.* Ceramics for machining // Am. Ceram. Soc. Bull. 1988. V. 67. № 2. P. 381–387.
221. Pulsed Laser Deposition of Thin Films / Ed. by Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler. — John Wiley & Sons, 1994.
222. *De Maria G., Ferro D., D'Alessio L., Teghil R., Barinov S.M.* Hardness of titanium carbide films deposited on silicon by pulsed laser ablation // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 929–934.
223. *Barinov S.M., Ferro D., Bartuli C., D'Alessio L.* Hardness of hafnium carbide films deposited on silicon by pulsed laser ablation // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 1485–1487.
224. *Ferro D., Rau J.V., Rossi Albertini V., Generosi A., Teghil R., Barinov S.M.* Pulsed laser deposited hard TiC, ZrC, HfC and TaC films on titanium: hardness and an energy-dispersive X-ray diffraction study // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. P. 1455–1461.
225. *Latini A., Rau J.V., Ferro D., Teghil R., Rossi Albertini V., Barinov S.M.* Superhard rhenium diboride films: preparation and characterization // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 4507–4511.
226. *Rau J.V., Latini A., Generosi A., Rossi Albertini V., Ferro D., Teghil R., Barinov S.M.* Deposition and characterization of superhard biphasic ruthenium boride films // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 673–681.
227. *Rau J.V., Ferro D., Falcone M.B., Generosi A., Rossi Albertini V., Latini A., Teghil R., Barinov S.M.* Hardness of zirconium diboride films deposited on titanium substrates // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 504–509.
228. *Rau J.V., Teghil R., Ferro D., Generosi A., Rossi Albertini V., Spoliti M., Barinov S.M.* Deposition and characterization of MoSi₂ films // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 2050–2055.
229. *Ferro D., Barinov S.M., Rau J.V., Teghil R., Latini A.* Calcium phosphate and fluorinated calcium phosphate coatings deposited on titanium by Nd:YAG laser at a high fluence // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 805–812.
230. *Rau J.V., Rau J.V., Generosi A., Laureti S., Komlev V.S., Ferro D., Nunziante Cesaro S., Paci B., Rossi Albertini V., Agostinelli E., Barinov S.M.* Physicochemical Investigation of Pulsed Laser Deposited

- Carbonated Hydroxyapatite Films on Titanium // *ACS Applied Mater. and Interfaces*. 2009. V. 1. № 8. P. 183–1820.
231. *Алимпиев С.С., Антонов Е.Н., Баграташвили В.Н., Попов В.К.* Нанесение биосовместимых покрытий лазерным осаждением // *Стоматология*. 1996. № 5. С. 64–67.
232. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Биокерамика на основе фосфатов кальция. — М.: Наука, 2005.
233. *Caminiti R., Rossi Albertini V.* The kinetics of phase transitions observed by Energy Dispersive X-ray Diffraction // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1999. V. 18. P. 263–299.
234. *Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J., Page T.F.* On the hardness of coated systems // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 99. P. 171–183.
235. *Jönsson B., Hogmark S.* Hardness measurement of thin solid films // *Thin Solid Films*. 1984. V. 114. P. 257–263.
236. *Баринов С.М., Де Мариа Д., Ферро Д.* Измерение твердости тонких керамических пленок // *Заводская лаб. — диагностика матер.* 2001. Т. 67. № 11. С. 42–46.
237. *Келли А.* Высокопрочные материалы. — М.: Мир, 1976.
238. *Андреевский Р.А., Спивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. — Челябинск: Металлургия, 1989.
239. *O'Neil H.* Hardness measurements of metals and alloys. — London: Chapman & Hall, 1967.
240. *Chung H.-Y., Weinberger M.B., Levine J.B., Kavner A., Yang J.-M., Tolbert S.H., Kaner R.B.* Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure // *Science*. 2007. V. 316. P. 436–439.
241. *Fernández-Pradas J.M., Clrries L., Sardin G., Morenza J.L.* Hydroxyapatite coatings grown by pulsed laser deposition with a beam of 355 nm wavelength // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14. P. 4715–4719.
242. *Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Ball M., Downes S., Grant D.M., Howdle S.M.* Influence of target density on properties of laser deposited calcium phosphate coatings // *Key Eng. Mater.* 2001. V. 192–195. P. 107–110.
243. Газотермическое напыление / Под общей ред. Л.Х. Балдаева. — М.: Маркет ДС, 2007.
244. *Рыкалин Н.Н., Кулагин И.Д., Шоршоров М.Х. и др.* Теплофизика плазменного напыления, наплавки, резки и сфероидизации // *Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов*. — М.: Наука, 1973. С. 66–84.
245. *Калита В.И.* Физика, химия и механика формирования покрытий, упрочненных наноразмерными фазами // *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 4. С. 46–57.
246. *Калита В.И., Гнедовец А.Г., Мамаев А.И. и др.* Формирование композиционных пористых покрытий на поверхности имплантов низкотемпературной плазмой // *Физика и химия обработки материалов*. 2005. № 3. С. 39–47.
247. *Калита В.И., Бочарова М.А., Трушников А.С., Шатерников Б.Н.* Структура поверхности титановых материалов, предназначенных для внутрикостных имплантов // *Металлы*. 2005. № 3. С. 105–113.

248. *Калита В.И., Комлев Д.И., Яркин В.В. и др.* Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой // Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 70 лет». — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 415–436.
249. Магнитная система. А. с. № 654964, Б.И., 1979. № 12 (Акулов А.И., Буль Б.К., Чернышов Г.Г., Рыбачук А.М. и др.).
250. *Чернышов Г.Г., Коберник Н.В., Чернышова Т.А., Михеев Р.С.* Износостойкие композиционные слои, изготовленные с использованием высококонцентрированных источников энергии // Тр. V межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях» (МЕЕ-2008), 22–26.09.2008, Крым, Жуковка. 2008. С. 94.
251. *Михеев Р.С., Коберник Н.В., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И.* Изнашивание композиционных слоев, полученных аргоно-дуговой наплавкой, в условиях сухого трения скольжения // «Трибология машиностроению». Научно-технич. конференция с участием иностранных специалистов, М., ИМАШ РАН, 1–2 октября 2008 г.
252. *Михеев Р.С.* Разработка литых прутков из алюмоматричного композиционного материала для наплавки износостойких покрытий // Перспективные материалы. Спец. выпуск № 5. Ноябрь, 2008. С. 663–668.
253. *Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Михеев Р.С., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И.* Аргонодуговая наплавка износостойких композиционных покрытий // ФизХОМ. 2009. № 1. С. 51–55.
254. *Михеев Р.С., Рыбачук А.М., Кобелева Л.И., Коберник Н.В., Чернышов Г.Г.* Обработка поверхности антифрикционных алюминиевых сплавов дуговым оплавлением в магнитном поле // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 5. С. 13–16.
255. *Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Михеев Р.С., Чернышова Т.А.* Влияние способа изготовления присадочного материала на формирование наплавленных покрытий из композиционных материалов // Сварка и диагностика. 2009. № 4. С. 18–22.
256. *Чернышова Т.А., Михеев Р.С., Коберник Н.В., Чернышов Г.Г., Панфилов А.В., Панфилов А.А., Панфилов Ал.А., Петрунин А.В.* Прутки из алюмоматричного композиционного материала для наплавки износостойких покрытий. Патент на изобр. № 2361710 по заявке № 2008104838. Приоритет 12.02.2008. Зарег. 20.07.2009.
257. *Курганова Ю.А., Байкалов К.О.* Способ получения композиционного покрытия на основе алюминиевых сплавов. Патент № 2353703 по заявке № 2007110241. Дата подачи заявки 20.03.2007. Оpubл. 27.04.2009.
258. *Михеев Р.С., Чернышова Т.А., Коберник Н.В., Рыбачук А.М., Чернышов Г.Г.* Создание поверхностных слоев и градиентных структур с повышенной износостойкостью // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 495–496.
259. *Алехин В.П., Алехин О.В.* Физические закономерности пластической микродеформации поверхностных слоев материалов и получения нанокристаллической структуры // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов».

- Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 434–435.
260. *Почивалов Ю.И., Панин В.Е.* Влияние наноструктурирования поверхностных слоев на особенности пластической деформации и механические свойства высокопрочных алюминий-литиевых сплавов и их сварных соединений // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 509–510.
261. *Батаев И.А., Батаев А.А., Ромашова Ю.Н. и др.* Пластическая деформация и поверхностное упрочнение высокомарганцевистой стали индетором сферической формы, колеблющимся с ультразвуковой частотой // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 34. С. 32–36.
262. *Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А. Синебрюхов С.Л. и др.* Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 3. С. 20–25.
263. *Нистратова М.В.* Защитные оксидные покрытия на магниевых сплавах, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 674–679.
264. *Луценко А.Н.* Перспективные ионно-плазменные защитные и упрочняющие наноструктурные покрытия для лопаток ГТД // Перспективные материалы. 2008. Спец выпуск № 5. С. 659–662.
265. *Малышев В.Н., Колмаков А.Г., Баранов Е.Е.* Оптимизация технологии микродугового оксидирования на основе системного подхода // Перспективные материалы. 2003. № 2. С. 5–16.
266. *Осокин В.А., Шпак П.А., Пиюк Е.Л.* Перспективы совершенствования конструкций теплозащитных покрытий для лопаток газотурбинных установок // Перспективные материалы. 2008. № 2. С. 19–27.
267. *Нейфельд В.В., Сергеев В.П., Сунгатулин А.Р. и др.* Структура и механические свойства нанокompозитных покрытий на основе Zr-Y-O, полученных импульсным магнетронным распылением // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 501–502.
268. *Сергеев О.В., Сергеев В.П., Воронов А.В. и др.* Трибомеханические свойства и структура нанослоистых покрытий TiAlN/SiAlN/CuSn // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 518–519.
269. *Колмаков А.Г., Шмидт Н.М., Титков А.Н. и др.* Изучение взаимосвязи подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях GaN с мультифрактальными характеристиками поверхности этих слоев // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2001. № 2. С. 21–25.
270. *Kolmakov A.G., Emtsev V.V., Lundin W.V. et al.* A new approach to analysis of mosaic structure peculiarities of gallium nitride epilayers // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2001. V. 308–310. P. 1141–1144.
271. *Shmidt N.M., Emtsev V.V., Kolmakov A.G. et al.* Correlation of mosaic structure peculiarities with electric characteristics and surface multifractal

- parameters for GaN epitaxial layers // *Nanotechnology*. 2001. V. 12. № 4. P. 471–474.
272. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н.* Трехмерные нанокompозиты на основе монодисперсного диоксида кремния // Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 70 лет». — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 460–476.
273. *Xie Y.* Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. Is. 17. P. 3399–3406.
274. *Hsieh C.-T., Chen J.-M., Kuo R.-R. et al.* Influence roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2005. V. 240. P. 318–326.
275. *Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Аладьев А.Н., Солнцев К.А., Шворнева Л.И.* Исследование термостабильности высокопористых покрытий для каталитических процессов в газах // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2007. № 10. С. 20–24.
276. *Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А. и др.* Формирование пористой структуры многокомпонентных покрытий блочных катализаторов очистки газов // *Перспективные материалы*. 2007. № 4. С. 37–40.
277. *Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.* Разработка наноструктурных многокомпонентных каталитических материалов на основе Pt, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43. № 11. С. 1–8.
278. *Дробаха Е.А., Дробаха Г.С., Солнцев К.А.* Способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и катализатор, полученный этим способом. Патент РФ № 2190470, 2004.
279. *Дробаха Г.С.* Исследование термостабильности наноструктурных покрытий на основе системы $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // *Перспективные материалы*. 2008. Спец. выпуск № 5. С. 713–715.
280. *Grotjohn T.A. and Asmussen J.* // *Diamond Films Handbook* / Ed. by J. Asmussen and D. K. Reinhard. — N.Y.: Marcel Dekker, 2001. P. 211.
281. *Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V. et al.* // *Diamond and Related Materials*. 2006. V. 15. P. 502.
282. *Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V. et al.* // *Diamond and Related Materials*. 2008. V. 17. P. 1055.
283. *Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Козлов А.В. и др.* CVD технология высокоскоростного выращивания нано- и поликристаллического алмаза // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 451–453.
284. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000.
285. *Керл Р.Ф., Смолли Р.Э.* Фуллерены // *В мире науки*. 1991. № 12. С. 14–24.
286. *Otah G.A., Bucsi L.* Chemical reactivity and functional of C_{60} and C_{70} fullerenes // *Carbon*. 1992. V. 30. P. 1203–1211.
287. *Fuller R.B.* Synergetics: explorations in the geometry of thinking. — N.Y.: Mac-Millan Publ., 1982.
288. *Иванова В.С.* Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М.: Сайнс-Пресс, 2005.

289. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Elkund P.C. Science of fullerene and carbon nanotubes. — N.Y.: Academic Press, 1996.
290. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурных материалов. — М.: МГИУ, 2007.
291. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. 1997. Т. 167. № 7. С. 751–774.
292. Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials / Ed. by Shinar J., Vally Vardeny Z., Kafafi Z. — N.Y.: Marcel Dekker, 2000.
293. Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V. et al. Two-dimensional photonic crystal fabrication using fullerene films // Nanotechnology. 2000., № 11. P. 270–273.
294. Елецкий А.В. Эндрозадальные структуры // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
295. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.
296. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Металлические композиционные материалы с твердыми и сверхупругими углеродными частицами, полученными из фуллеренов под давлением // Сб. науч. тр. под ред. академика К.А. Солнцева «Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 70 лет». — М.: Интерконтакт Наука, 2008. С. 370–384.
297. Levchenko V.A., Matveenko V.N., Buyanovsky I.A., Ignatieva Z.V. Orientation effect of carbon coatings practical using // Proc. of Intern. STLE/ASME Conf. October 20–22, 2008, Miami, Florida USA 2008. P. 71–74.
298. Levchenko V.A., Matveenko V.N., Buyanovsky I.A., Ignatieva Z.V. Diamond like carbon nanocoatings-orientants and their influence on oils lube ability // Proc. of the Viennano'2009, March 18–20, 2009, Vienna, Austria. P. 130–135.
299. Левченко В.А., Буяновский И.А., Игнатъева З.В., Матвеев В.Н. Нанотрибология: новое поколение алмазоподобных углеродных наноструктурированных покрытий и нанокомпозитов на их основе // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 467–468.
300. Scillettaa C., Orlandob S. et al. Surface characterisation of nano-structured carbon films deposited by Nd:YAG pulsed laser deposition // Thin Solid Films. 2005. V. 482. P. 305–310.
301. Toth A., Mohai M., Ujvari T., Bertoti I. Nanomechanical properties of silicon-, oxygen- and nitrogen-containing a-C:H films prepared by RF plasma beam CVD // Thin Solid Films. 2005. V. 482. P. 188–191.
302. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167. № 9. С. 945–972.
303. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 55.

304. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. — М.: Техносфера, 2002.
305. Огнев А.Ю., Теплых А.М., Батаев В.А., Батаев А.А., Кудашов А.Г. Получение нанокompозита на основе полимерной матрицы и многослойных углеродных нанотрубок // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 455–456.
306. Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M.F. et al. Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition // eXPRESS Polymer Letters. 2008. V. 2. № 10.
307. Sandler J., Broza G., Nolte M. et al. Crystallization of Carbon Nanotube and Nanofiber Polypropylene Composites // J. of Macromolecular Science. 2003. V. B42.
308. Чуков Н.А., Джангуразов Б.Ж., Данилова-Волковская Г. М., Микитаев А.К. Некоторые механические свойства композитов полипропилен / многослойные углеродные трубки // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 461–462.
309. Shmidt N.M., Besyul'kin A.N., Kolmakov A.G. et al. EBIC Characterization of III-Nitride Structures Using Multifractal Parametrization // Phys. Stat. Sol. (C). 2002. № 1. P. 457–460.
310. Ivanov S.V., Gladyshev A.G., Kamanin A.V., Kolmakov A.G. et al. Surface control of cooperative phenomena in nanostructured materials with quantum dots // Phys. Stat. Sol. (C). 2005. V. 2. № 6. P. 1912–1916.
311. Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N. Studies on synthesis and hydrogenation behaviour of graphitic nanofibres prepared through palladium catalyst assisted thermal cracking of acetylene // J. of Alloys and Compounds. 2004. V. 381. Is. 1–2. P. 301–308.
312. Wang L., Major D., Paga P., Zhang D., Norton M.G., McIlroy D.N. High yield synthesis and lithography of silica-based nanospring mats // Nanotechnology. 2006. V. 17. № 11. P. S298–S303.
313. Kang J., Keem K., Jeong D.-Y., Park M., Whang D., Kim S. Electrical characteristics of Si-nanoparticle/Si-nanowire-based field-effect transistors // J. Mater Science. 2008. V. 43. P. 3424–3428.
314. Ring M.E. Dentistry. An Illustrated History. — N.Y.: Abrade Press, 1985. P. 15.
315. LeGeros R.Z. Calcium phosphate based osteoinductive materials for medicine // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4742.
316. Navarro M., Michiardi A., Castaco O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics // J. Royal Soc. Interface. 2008. V. 5. P. 1137–1158.
317. Hench L.L., Polak J. Third-generation biomedical materials // Science. 2002. V. 295. P. 1014.
318. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области кальций-фосфатных материалов для медицины // Рос. хим. журн. 2000. Т. 44. С. 32.
319. Орловский В.П., Комлев В.С., Баринов С.М. Гидроксипатит и керамика на его основе // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. С. 973.

320. *Баринов С.М.* Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 1. С. 15–32.
321. *Suchanek W., Yoshimura M.* Processing and properties of HA-based materials for use as hard tissue replacement implants // J. Mater. Res. Soc. 1998. V. 13. P. 94.
322. *Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H.* Review. Calcium phosphate – based coatings on titanium and its alloys // J. Biomed. Mater. Res. B. 2008. V. 85B. P. 279–299.
323. *Gineste L., Gineste M., Ranz X., Ellefterion A., Guilhem A., Rouquet N., Frayssinet P.* Degradation of hydroxyapatite, fluorapatite and fluorhydroxyapatite coatings on dental implants in dogs // J. Biomed. Mater. Res. B. 1999. V. 48. P. 224–231.
324. *Martin R.B.* Bone as a composite material // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 7. P. 5–15.
325. *Самуцев П.П., Селин Ю.М.* Анатомия человека. — М.: Медицина, 1990.
326. *Liu H., Webster T.J.* Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools // Biomaterials. 2007. V. 28 P. 354–364.
327. *Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A.* Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // Mater. Sci. Eng. C. 2007. V. 27. P. 441–449.
328. *Dorozhkin S.V.* Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomaterials engineering, biology and medicine // Materials. 2009. V. 2. P. 1975–2095.
329. *Sarig S., Kahana F.* Rapid formation of nanocrystalline apatite // J. Cryst. Growth. 2002. V. 55. P. 237–239.
330. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В.* Двумерно-кристаллический гидроксипатит // Докл. АН. 2000. Т. 373. С. 355.
331. *Pang Y.X., Bao X.* Influence of temperature, ripening time and calcinations on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1697.
332. *Бакунова Н.В., Баринов С.М., Шворнева Л.И.* Влияние температуры синтеза на размер наночастиц гидроксипатита // Росс. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 10. С. 102.
333. *Chang M.C., Douglas W.H., Tanaka J.* Organic-inorganic interaction and the grain growth mechanism of hydroxyapatite crystals in gelatin matrix // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2006. V. 17. P. 387.
334. *Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Фадеева И.В., Комлев В.С., Белоногов Е.К., Тураева Т.Л.* Синтез наногидроксипатита осаждением в растворе желатина // Докл. АН. 2006. Т. 411. С. 219–222.
335. *Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М., Калинин В.Т.* Синтез и физико-химическое исследование желатинсодержащих гидроксипатитов кальция // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 526–530.
336. *Raveendran P., Fu J., Wallen S.L.* A simple and «green» method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles // Green Chemistry. 2006. V. 8. P. 34–38.
337. *Yan J.-M., Zhang X.-B., Han S., Shioyama H., Xu Q.* Synthesis of longtime water/air-stable Ni nanoparticles and their high catalytic activity

- for hydrolysis of ammonia — borane for hydrogen generation // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 7389–7393.
338. *Wei Q., Kang S.-Z., Mu J.* «Green» synthesis of starch capped CdS nanoparticles // *Colloids and Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. V. 247. P. 125.
339. *Mu J., Gu Z., Sun H., Wei Q.* Low temperature synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles using starch as capping agent // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2006. V. 27. P. 307–309.
340. *Фомин А.С., Плохих Н.В., Фадеева И.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., Солдатенко С.А.* Синтез наногидроксиапатита осаждением в растворе крахмала // *ДАН.* 2010. Т. 435. № 5. С. 640–642.
341. *Калинников В.Т., Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М.* Синтез и физико-химическое исследование хитозансодержащих гидроксиапатитов кальция // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 3. С. 404–408.
342. *Фомин А.С., Баринов С.М., Иевлев В.М., Смирнов В.В., Михайлов Б.П., Белоногов Е.К., Дроздова Н.А.* Нанокристаллическая гидроксиапатитовая керамика, полученная спеканием при пониженных температурах после обработки высоким давлением // *Докл. АН.* 2008. Т. 418. С. 22.
343. *Фомин А.С. Баринов С.М., Иевлев В.М., Смирнов В.В., Михайлов Б.П., Куцев С.В., Белоногов Е.К., Дроздова Н.А.* Нанокристаллическая гидроксиапатитовая керамика, полученная спеканием при пониженной температуре после воздействия высоких давлений и прокатки // *Неорг. материалы.* 2009. Т. 45. № 10. С. 1271–1274.
344. *Varinov S.M., Komlev V.S.* Calcium phosphate based bioceramics for bone tissue engineering. — Zuerich: TransTech Publ., 2008.
345. *Wei G., Ma P.X.* Structure and properties of nano-hydroxyapatite / polymer composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials.* 2004. V. 25. P. 4749.
346. *Sotome S., Uemura T., Kikuchi M., Chen J., Itoh S., Tanaka J., Tateishi T., Shinomiya K.* Synthesis and *in vivo* evaluation of a novel hydroxyapatite/collagenalginate as a bone filler and a drug delivery carrier of bone morphogenetic protein // *Mater. Sci. Eng. C.* 2004. V. 24. P. 341–347.
347. *Wahl D.A., Czeruska J.T.* Collagen-hydroxyapatite composites for hard tissue repair // *Eur. Cells and Mater.* 2006. V. 11. P. 43–56.
348. *Palmer L.C., Newcomb C.J., Kaltz S.R., Spoerke E.D., Stupp S.I.* Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel // *Chem. Rev.* 2009. V. 108. P. 4754–4783.
349. *Zhao F., Grayson W.L., Ma T., Bunnell B., Lu W.W.* 2006. Effects of hydroxyapatite in 3-D chitosan-gelatin polymer network on human mesenchymal stem cell construct development // *Biomaterials.* 2006. V. 27. № 9. P. 1859–1867.
350. *Федотов А.Ю., Смирнов В.В., Фомин А.С., Фадеева И.В., Баринов С.М.* Пористые хитозановые матриксы, армированные биоактивными соединениями кальция // *Докл. АН.* 2008. Т. 423, № 6. С. 771.
351. *Федотов А.Ю., Комлев В.С., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., Солдатенков С.А., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А.* Гибридные композиционные материалы на основе хитозана и желатины, армированные гидроксиапатитом, для тканевой инженерии // *Материаловедение.* 2010. № 7. С. 41–46.

352. Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Пуляев В.И. и др. Нанокерамика на основе гидроксипатита кальция // Конструкции из композиционных материалов. 2007. № 1. С. 22–31.
353. Карягина А.С., Лунин В.Г., Гинцбург А.Л. Использование нанотехнологии для создания имплантатов нового поколения // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 593–595.
354. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Краснобаев Н.Н., Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Шкурин С.А. Влияние низкоэнергетического потока ионов аргона на топографическую структуру поверхности и механические свойства TiNi при статическом нагружении // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных. — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 456–457.
355. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Пруцков М.Е., Просвирнин Д.В., Баранов Е.Е. Фрактографические исследования медицинских стентов в условиях растяжения // Сб. трудов XVI Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. — МО, Черногловка: Богородский печатник, 2009. С. 121.
356. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Просвирнин Д.В., Шкурин С.А. Исследование изломов TiNi с использованием растровой электронной микроскопии // Сб. трудов XVI Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. — МО, Черногловка: Богородский печатник, 2009. С. 122.
357. Заболотный В.Т., Гончаренко Б.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Разработка технологии получения перспективных медицинских наноматериалов с эффектом памяти формы и изделий из них // Фундаментальные науки — медицине. Тезисы докл. на конференциях и семинарах по научным направлениям Программы в 2009 г. — М.: Фирма «Слово», 2009. С. 212–214.
358. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Пивоварчик Д.В., Шкурин С.А. Влияние механической обработки поверхности TiNi на статические свойства // Сб. трудов V Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур — ПРОСТ2010». Москва, 20–22.04 2010 г. — М.: «Издательский Дом МИСиС», 2010. С. 184.
359. Гончаренко Б.А., Севостьянов М.А., Краснобаев Н.Н., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Баранов Е.Е., Пруцков М.Е. Влияние магнетронного покрытия из Ta на механические свойства TiNi // Сб. материалов III Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 12–15 октября 2009 г. / Под общ. ред. акад. О.А. Банных. — М.: Интерконтакт Наука, 2009. В 2-х т. С. 458–459.
360. Шумаков Д.В., Шурыгин С.Н., Ильинский И.М. и др. Экспериментальное исследование сетчатого лавсанового эндопротеза с нанокompозитным покрытием «эластопоб» при прогрессирующей кардиопатии // Сб.

- тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С.648–649.
361. *Немец Е.А., Бобков В.В., Шумаков Д.В., Севастьянов В.И.* Наноструктурированное покрытие для повышения гемосовместимых свойств имплантируемых изделий для сердечнососудистой хирургии // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 650–651.
362. *Музыкантов В.Р.* Наноносители для направленной доставки лекарств в сосудистой системе // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 586–588.
363. *Kozower B.D., Christofidou-Solomidou M., Sweitzer T.D. et al.* Immunotargeting of catalase to the pulmonary endothelium alleviates oxidative stress and reduces acute lung transplantation injury // *Nature Biotechnology*. 2003. V. 21. P. 392–398.
364. *Shuvaev V.V., Tliba S., Nakada M., Albelda S.M., Muzykantov V.R.* Platelet-endothelial cell adhesion molecule-1-directed endothelial targeting of superoxide dismutase alleviates oxidative stress caused by either extracellular or intracellular superoxide // *J. Pharmacol Exp. Ther.* 2007. V.323. P. 450–457.
365. *Muro S., Schuchman E.H., Muzykantov V.R.* Lysosomal enzyme delivery by ICAM-1-targeted nanocarriers bypassing glycosylation- and clathrin-dependent endocytosis // *Mol. Ther.* 2006. V. 13. P. 135–141.
366. *Ding B.S., Dziubla T., Shuvaev V.V., Muro S., Muzykantov V.R.* Advanced drug delivery systems that target the vascular endothelium // *Mol. Interv.* 2006. V. 6. P. 98–112.
367. *Lowy D.R., Howley P.M.* // *Papillomaviruses* / Ed. D.M. Knipe, P.M. Howley et al. *Fields virology*, 4th ed. Lippincott-Williams & Wilkins, Philadelphia, 2001. P. 22310–2264.
368. *Балоболкин И.И.* Бронхиальная астма у детей. — М.: Медицина, 2003. С. 320.
369. *Хаитов М.Р., Трофимов Д.Ю., Алексеев Л.П. и др.* Разработка наноструктур, обладающих противовирусными свойствами // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 599–600.
370. *Fire A., Xu S., Montgomery M.K. et al.* Potent and specific genetic interference by double-stranded RNA in *Caenorhabditis elegans* // *Nature*. 1998. V. 391. P. 806–811.
371. *Bernstein E., Caudy A.A., Hammond S.M., Hannon G.J.* Role for a bidentate ribonuclease in the initiation step of RNA interference // *Nature*. 2001. V. 409. P. 363–366.
372. *Martinez J., Patkaniowska A., Urlaub H., Luhrmann R., Tuschl T.* Single-stranded antisense siRNAs guide target RNA cleavage in RNAi // *Cell*. 2002. V. 110. P. 563–574.
373. *Kreuter J., Alyautdin R.N., Kharkevich D.A. et al.* Passage of peptides through the blood-brain barrier with colloidal polymer particles (nanoparticles) // *Brain Res.* 1995. V. 647. № 1. P. 171–174.
374. *Alyautdin R.N., Tezikov E.B., Ramga P. et al.* Significant entry of tubocurarine into the brain of rats by adsorption to polysorbate 80-coated

- polybutylcyanoacrylate nanoparticles: in situ brain perfusion study // *J. Microencapsul.* 1998. V. 15. № 1. P. 67.
375. *Аляутдин Р.Н.* Фармакологические нанотехнологии: новые свойства старых лекарств // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 597–598.
376. *Басел А.А., Петров В.Е., Трофимов С.С. и др.* Антиамнестическое действие фактора роста нервов, сорбированного на поли(бутил)цианоакрилатных наночастицах, покрытых полисорбатом 80 // *Экспериментальная и клиническая фармакологии.* 2005. № 6. С. 3–11.
377. *Басел А.А., Петров В.Е., Балабаньян В.Ю. и др.* Транспорт прозерина в головной мозг при помощи поли(бутил)цианоакрилатных наночастиц, покрытых полисорбатом-80 // *Российский мед. журнал.* 2006. № 4. С. 28–38.
378. *Скулачев В.П.* Геропротекторы нового поколения: проникающие катионы как нанотранспортеры антиоксидантов в митохондрии // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 589–591.
379. *Skulachev V.P., Longo V.D.* Aging as mitochondria-mediated atavistic program. Can aging be switched off? // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 2005. V. 1057. P. 145–164.
380. *Longo V.D., Mitteldorf J., Skulachev V.P.* Programmed and altruistic ageing // *Nature Rev., Genet.* 2005. V. 6. P. 866–872.
381. *Skulachev V.P., Anisimov V.N., Antonenko Y.N. et al.* An attempt to prevent senescence: a mitochondrial approach // *Biochim. Biophys. Acta.* 2009. V. 1787. № 5. P. 437–461.
382. *Антоненко Ю.Н., Аветисян А.В., Бакеева Л.Е. и др.* Производное пластохинона, адресованное митохондрии, как средство, прерывающее программу старения. Катионные производные пластохинона: синтез и исследование in vitro // *Биохимия.* 2008. Т. 73. № 12. С. 1589–1606.
383. *Skulachev V.P.* Membrane Bioenergetics. — Berlin: Springer-Verlag, 1988.
384. *Obukhova L.A., Skulachev V.P., Kolosova N.G.* Mitochondriatargeted antioxidant SkQ1 inhibits age dependent involution of the thymus in normal and senescence prone rats // *Aging.* 2009. V. 1. № 4. P. 389–401.
385. *Нероев В.В., Архипова М.М., Бакеева Л.Е. и др.* Производное пластохинона, адресованное в митохондрии, как средство, прерывающее программу старения // *Биохимия.* 2008. Т. 73. № 12. С. 1641–1654.
386. *Plotnikov E.Y., Vasileva A.K., Arkhangelskaya A.A. et al.* Interrelations of mitochondrial fragmentation and cell death under ischemia/reoxygenation and UV-irradiation: protective effects of SkQ1, lithium ions and insulin // *FEBS Lett.* 2008. V. 582. P. 3117–3124.
387. *Северин Ф.Ф., Скулачев В.П.* Запрограммированная клеточная смерть как мишень борьбы со старением организма // *Успехи геронтологии.* 2009. Т. 22. № 1. С. 37–48.
388. *Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э.* Биологически активные нанопорошки железа. — М.: Наука, 2006.
389. *Lomovsky O., Korolyov K., Kwon Y.S.* // Proc. of the 7-th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology «KORUS-2003», Ulsan, Republic of Korea, 2003. V. 1.

390. Дарханова В.Г., Строева Н.С., Королев К.Г., Рожанская О.А., Шилова Т.В. Применение нанобиокмполитов для стимуляции роста растений *in vitro* // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 574–576.
391. Захаров А.Г. Центры трехмерной визуализации как инструмент развития нанотехнологий и наукоемких областей // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 655–656.
392. Николаев А.Л., Гопин А.В., Трещалина Е.М., Андронова Н.В., Мелихов И.В. Применение твердофазных неоднородностей для повышения эффективности ультразвуковой терапии онкологических заболеваний // Акустический журнал. 2009. Т. 55. № 4–5. С. 565–574.
393. Андронова Н.В., Трещалина Е.М., Филоненко Д.В., Николаев А.Л., Гопин А.В. Комбинированная терапия злокачественных опухолей с использованием локального ультразвукового воздействия (экспериментальное исследование) // Российский биотерапевтический журнал. 2005. Т. 4. № 3. С. 101–105.
394. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е. Ультразвуковая наномедицина в аспекте терапии онкологических заболеваний // Сб. тезисов докл. участников Второго Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 6–8 октября 2009 г. — М.: Rusnanotech, 2009. С. 657–658.
395. Zhang L., Webster T.J. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration // Nano today. 2009. V. 4. P. 66–80.