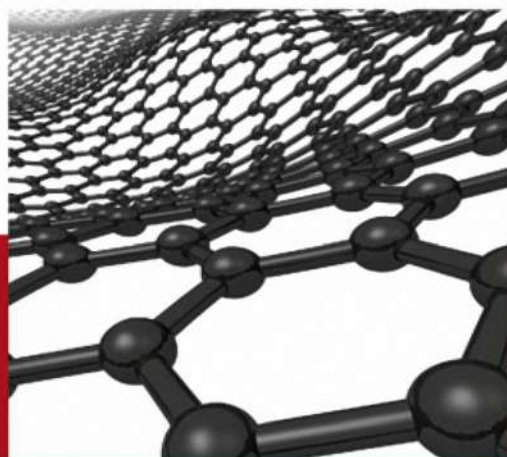


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Е. И. Пряхин
С. А. Вологжанина
А. П. Петкова
О. Ю. Ганзуленко



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM

Е. И. ПРЯХИН,
С. А. ВОЛОГЖАНИНА,
А. П. ПЕТКОВА,
О. Ю. ГАНЗУЛЕНКО

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Учебник

Под редакцией заслуженного профессора
Горного университета, доктора технических наук,
профессора Е. И. Пряхина

Издание второе, стереотипное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2022

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

Н 25 Наноматериалы и нанотехнологии : учебник для вузов / Е. И. Пряхин, С. А. Вологжанина, А. П. Петкова, О. Ю. Ганзуленко ; под редакцией Е. И. Пряхина. — 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 372 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-9299-2

Развитие материаловедения во многом определяет прогресс современного машиностроения, так как именно создание новых материалов и разработка передовых технологий дают возможность создавать новую, не имеющую аналогов технику. С прогрессом материаловедения связано развитие важнейших отраслей промышленности: машиностроения, химии, строительства, транспорта, судостроения, авиастроения, создание новых видов космической техники. Научно-техническая революция и такие новые отрасли техники, как ракетостроение, энергетика, управление термоядерными процессами, освоение космоса, физика высоких энергий, также обязаны своим появлением прогрессу материаловедения. Революционную роль в электронике и радиотехнике, в авиации и ракетостроении сыграли разработанные в последние годы нанокристаллические материалы и композиционные материалы на их основе.

В учебнике рассмотрены свойства и области применения современных наноструктурных материалов. Изложены технология изготовления наноматериалов и принципы выбора материалов для различной техники с учетом конкретных условий ее применения.

Учебник предназначен студентам высших учебных заведений, обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры направлений подготовки «Материаловедение и технологии материалов», «Металлургия» и аспирантам направления подготовки «Технологии материалов». Может быть рекомендован студентам и аспирантам машиностроительных и общетехнических вузов, а также преподавателям, инженерно-техническим работникам заводов, научно-исследовательских и проектных организаций.

УДК 620.22(075.8)

ББК 30.3я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2022
© Коллектив авторов, 2022
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2022

*Этот учебник посвящен большому ученому,
активно продвигавшему в материаловедении
инновационные научные идеи и прогрессивные технологии,
интеллектуалу, замечательному, доброжелательному
и мудрому человеку, заслуженному деятелю науки,
лауреату Государственной премии,
доктору технических наук, профессору
Юрию Порфирьевичу Солнцеву*

ВВЕДЕНИЕ

Научные исследования и технологические разработки, относящиеся к области нанонауки и нанотехнологий, известны с середины XX в., хотя некоторые исследователи относят к нанотехнологиям и гораздо более ранние технологические практики, которым несколько сотен и даже тысяч лет. Историю нанотехнологий часто начинают отсчитывать от знаменитой речи нобелевского лауреата Р. Фейнмана с аллегорическим названием «Там, внизу, полно места!» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom!»), произнесенной им на ежегодной встрече Американского физического общества в 1959 г. в Калифорнийском технологическом институте. Р. Фейнман отметил, что «научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и обнаружим совершенно неожиданные эффекты... Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы...»

Ричард Фейнман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы при помощи манипулятора соответствующего размера, по крайней мере такой процесс не противоречил бы известным на сегодняшний день физическим законам.



Рис. В.1

*Лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман —
пророк нанотехнологической революции:
«Там, внизу, полно места!»*

Этот манипулятор он предложил делать следующим образом. Необходимо построить механизм, создававший бы свою копию, только на порядок

меньшую. Созданный механизм должен опять создать свою копию, опять на порядок меньшую, и так до тех пор, пока размеры механизма не будут соизмеримы с размерами порядка одного атома. При этом необходимо будет делать изменения в устройстве этого механизма, так как силы гравитации, действующие в макром мире, будут оказывать все меньшее влияние, а силы межмолекулярных взаимодействий и вандерваальсовы силы будут все больше влиять на работу механизма. Последний этап — полученный механизм соберет свою копию из отдельных атомов. Принципиально число таких копий неограниченно, можно будет за короткое время создать любое число таких машин. Эти машины смогут таким же способом (поатомной сборкой) собирать макровещи. Это позволит сделать вещи на порядок дешевле — таким роботам (нанороботам) нужно будет дать только необходимое количество молекул и энергию и написать программу для сборки необходимых предметов. До сих пор никто не смог опровергнуть эту возможность, но и никому пока не удалось создать такие механизмы. Принципиальный недостаток такого робота — невозможность создания механизма из одного атома.

Термин «нанотехнологии» ввел в научный оборот Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в 1974 г. В то время автор предложил писать термин в два слова и в кавычках — «Nano-Technology».

В мировой литературе различают нано науку (nanoscience) и нанотехнологии (nanotechnology). Для нано науки используется также термин *nanoscale science* (наноразмерная наука).

Скорость перехода от первых экспериментов до практической реализации нанотехнологий не имеет прецедентов в области научных открытий. До 1998 г. возможности использования нанотехнологий еще относили к области фантастики, а возможные сроки их реализации предполагались не ранее 30 лет. Однако уже через 4 года появились нанокompозиты, синтезированные на базе нанотехнологий.

В настоящее время большинство ведущих развитых стран имеют собственные национальные инициативы по развитию нанотехнологий. Существует мнение, что нанотехнологии в РФ стали развиваться только после Послания Президента РФ Федеральному собранию 26 апреля 2007 г. Однако термин «нанотехнологии» входит в федеральные нормативные документы уже с марта 2002 г. («Перечень критических технологий Российской Федерации», утвержденный Президентом РФ 30.03.2002). В практике российского законодательства и нормативных документов термин «нанотехнологии» объединяет «нано науку», «нанотехнологии» и иногда даже «наноиндустрию» (направления бизнеса и производства, где используются нанотехнологии).

Похоже, настал момент, когда не знать возможности нанотехнологий так же невыгодно и опасно, как перестать пользоваться компьютерами.

По прогнозам, в ближайшей перспективе развития нанотехнологий и создания новых наноматериалов можно ожидать:

- расширения памяти ЭВМ до многотерабайтного объема, что повысит возможность хранения информации в памяти на единицу объема в тысячи раз;

- обработки материалов с нанометрической точностью, что приведет к новым возможностям создания прецизионных систем, защиты от подделок ценных бумаг, изготовления уникальных оптико-технических элементов;

- разработки технологии и организации производства композитных порошковых сталей и сплавов с наноструктурой для высокопрочных износ- и теплостойких деталей машин и механизмов;

- создания новых легких композитных материалов с наноструктурой значительно прочнее стали для изготовления всех видов наземных, воздушных и космических систем;

- очистки от загрязнителей высочайшей дисперсности для создания ультрачистых помещений в условиях производственных систем и с целью защиты окружающей среды;

- увеличения энергетической эффективности солнечных батарей в несколько раз.

Перечень возможных областей применения наноматериалов охватывает практически все отрасли современной науки и технологии.

Использование наноматериалов является современной промышленной революцией. Поэтому подготовка специалистов в этой перспективной области знаний необходима в системе инженерного образования.

Прогресс в области теоретического материаловедения опирается на соответствующие разделы химии, физики твердого тела и механики материалов. Однако следует отметить, что наука о материалах и рациональных областях их применения в основном развивается экспериментальным путем. Поэтому развитие современного материаловедения в значительной степени обусловлено разработкой новых методов исследования строения и физико-механических свойств материалов.

При уменьшении размеров зерен или частиц существенно увеличивается доля атомов, находящихся на их границах. Как следствие, поведение ультрадисперсных материалов определяется процессами, происходящими не только в теле, но и на границах зерен.

Уменьшение размеров зерен с 10 мкм до 10 нм дает многократное повышение прочности при сохранении или даже повышении пластичности. Наноструктурная композитная керамика может деформироваться, что противоречит хрупкому поведению обычной керамики.

Синтезированы нанокристаллические наполнители, применение которых в резинотехнических изделиях позволяет увеличить их износостойкость в десятки раз, срок безотказной службы по всему комплексу свойств — в 5–7 раз.

Особую роль играет применение композитных наноматериалов в военных технологиях, разработках брони и средств защиты от поражения.

По американским данным, основными видами аварий гражданских самолетов являются отказы по причине повреждений металлических деталей, вызванными усталостью и коррозией. Учитывая, что в конструкции «Боинга» имеется около 3 млн отверстий и около 0,5 млн болтов, упрочнение в области концентрации напряжений — одна из самых актуальных задач авиационного материаловедения.

Технология нанокompозитов может предложить ряд перспективных решений: объемное и поверхностное упрочнение за счет перевода традиционных материалов в наноструктурное состояние, разработка новых нанокompозиционных материалов и покрытий. Введение нанотрубок в количестве 5% от массовой доли увеличивает прочность некоторых алюминиевых сплавов вдвое, а специальные коррозионно-стойкие и износостойкие покрытия и смазочные средства — сопротивляемость коррозии и износу в несколько раз.

Следует также заметить, что, несмотря на огромное значение металлов и сплавов для современной цивилизации (особенно сталей), их роль и доля в производстве материалов постепенно падает, а доля полимерных, композиционных, керамических материалов возрастает. Это приводит к снижению производства черных металлов при некотором росте производства цветных, особенно алюминиевых, сплавов на фоне увеличения совокупного мирового рынка композиционных наноматериалов.

Приставка «нано» (от *греч.* *nanos* — карлик) означает одну миллиардную долю метра — 1 нанометр (нм) = 10^{-9} м. К объектам нанотехнологии относятся материалы с размерами зерен от долей нанометра до 100 нм. Верхний предел этого интервала — до 100 нм — условен, а нижний определяется близостью к размерам атомов или молекул. Характерные размеры некоторых общеизвестных объектов приведены в таблице В.1 и на рисунках В.2, В.3.

Таблица В.1

Сравнительные размеры некоторых объектов

Объекты	Размеры*
Атомное ядро	1–7 фм
Атом кремния (в кристаллической решетке)	0,24 нм
Молекула воды (наибольший диаметр)	0,37 нм
Углеродная нанотрубка (диаметр)	0,7–3 нм
Ширина молекулы ДНК	2 нм
Белки (диаметр молекулы гемоглобина)	6 нм
Транзистор в современной интегральной схеме	100 нм
Биологическая клетка животного (диаметр)	2–20 мкм
Человеческий волос (диаметр)	50–100 мкм

Примечание. * 1 мкм = 10^{-6} м = 1000 нм; 1 нм = 10^{-9} м; 1 пикометр (пм) = 10^{-12} м = 0,001 нм; 1 фемтометр (фм) = 10^{-15} м = 0,000001 нм.



Рис. В.2

Гарольд Крото в научно-популярном фильме «NanoInLife» рассказывает о нанотехнологиях, показывая для сравнения размер земного шара, футбольного мяча и фуллерена («Buckyball»)

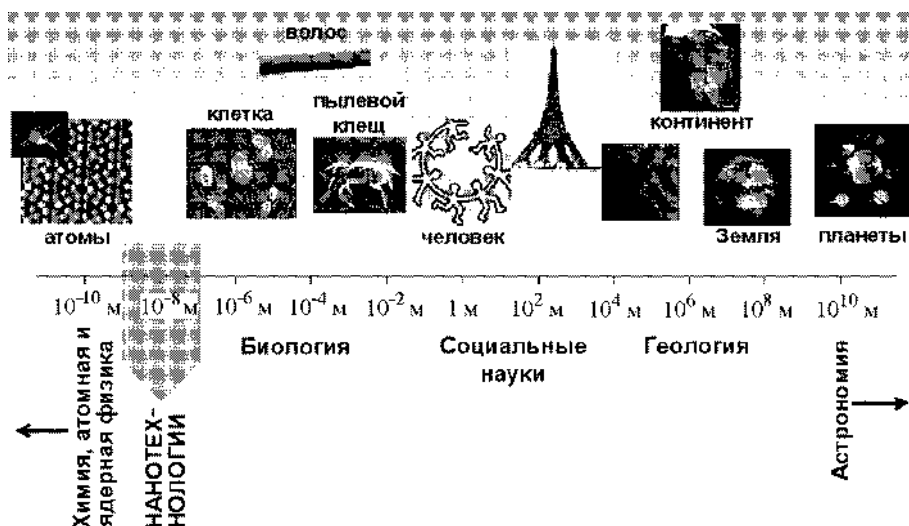


Рис. В.3

Место нанотехнологий среди остальных отраслей знаний на логарифмической шкале размеров

Ниже приведены базовые термины с приставкой *нано-*, отражающие их функционально-системные свойства.

Нанотехнологии — совокупность технологических методов и приемов, используемых при изучении, проектировании, производстве и применении структур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, интеграции и взаимодействия составляющих их отдельных наномасштабных элементов (с характерными размерами порядка 100 нм и меньше), наличие которых определяет ключевые характеристики и свойства получаемых продуктов.

Объектами нанотехнологий могут быть как непосредственно объекты малых размеров — наноэлементы с характерными размерами (менее 100 нм) как минимум по одному измерению (наночастицы, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, нанопленки), так и макроскопические объекты (объемные материалы, отдельные элементы устройств и систем), структура которых контролируется создается с разрешением на уровне отдельных наноэлементов. При этом под устройствами или системами, изготовленными с использованием нанотехнологий, понимаются таковые, в которых как минимум один компонент является объектом нанотехнологий (т. е. существует как минимум одна стадия технологического процесса, результатом которой является объект нанотехнологий).

Наноматериалы — разновидность продукции наноиндустрии в виде материалов, содержащих структурные элементы с нанометровыми размерами, наличие которых обеспечивает существенное улучшение или появление качественно новых механических, химических, физических, биологических и других свойств, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

Нанонаука — система знаний, основанная на описании, объяснении и предсказании свойств материальных объектов с нанометрическими характери-

стическими размерами или систем более высокого метрического уровня, упорядоченных или самоупорядоченных на основе наноразмерных элементов.

Наночастица — аморфная или полукристаллическая структура, имеющая хотя бы один характерный размер в диапазоне 1–100 нм.

Нанокompозиты — системы гетерогенных материалов, состоящие из ряда химически разнородных, взаимно нерастворимых компонентов, содержащих материалы наноразмера.

Нанотехника — машины, механизмы, приборы, устройства, материалы, созданные с использованием новых свойств и функциональных возможностей систем при переходе к наномасштабам и обладающие ранее недостижимыми массогабаритными и энергетическими показателями, технико-экономическими параметрами и функциональными возможностями.

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 нанотехнологии 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.

Нанотехнологии качественно отличаются от традиционных дисциплин, поскольку на таких масштабах привычные, макроскопические технологии обращения с материей часто неприменимы, а микроскопические явления, пренебрежительно слабые на привычных масштабах, становятся намного значительнее: свойства и взаимодействия отдельных атомов и молекул или агрегатов молекул, квантовые эффекты.

Глава 1

СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ

1.1. Особенности структуры наноматериалов

Существует несколько подходов к определению понятия «наноматериал».

Самый простой подход связан с геометрическими параметрами, в соответствии с которыми материалы с характерным размером структурных элементов в диапазоне от 1 до 100 нм называют наноструктурными.

Нижняя граница диапазона обусловлена критическим размером существования нанокристаллического материала как структурного элемента, имеющего упорядоченное строение, т. е. кристаллическую решетку. Такой критический размер, в частности, для железа составляет около 0,5 нм. Верхняя граница диапазона обусловлена тем, что заметные и интересные с технической точки зрения изменения физико-механических свойств материалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) начинаются при размерах наноструктурных элементов существенно меньше 100 нм. Если свойства микроструктур в основном описываются законами макроскопической физики, то свойства наноматериалов фундаментально от них отличаются и преимущественно описываются законами квантовой физики.

Второй подход в описании наноматериалов связан со значительной ролью в формировании свойств наноматериалов многочисленных поверхностей раздела. При этом наибольшее изменение свойств происходит в случае, когда объемная доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет более 50%.

Наноструктурное состояние твердых тел принципиально отличается от кристаллического или аморфного. На их основе можно создавать материалы с новыми механическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Наноструктуры можно считать уникальным состоянием вещества, особенно перспективным для новых, потенциально очень полезных и востребованных материалов и изделий.

Доля атомов A , находящихся в тонком поверхностном слое, растет с уменьшением размера частиц R , поскольку $A = S/V \approx R^2/R^3$, где S — поверхность частиц, V — ее объем.

При уменьшении размера зерен или частиц до наноразмеров все большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных атомов в ультрадисперсных материалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» в какой-то мере приобретает условный характер.

Кроме того, поверхностные атомы характеризуются свойствами, отличающимися от объемных, поскольку они связаны с соседями по-иному, нежели в объеме.

Структурная модель нанокристаллического материала, не содержащего примесей и состоящего из атомов одного вида, приведена на рисунке 1.1. Условно принято считать, что нанокристаллический материал содержит две структурные составляющие — упорядоченные зерна (кристаллиты) и межкристаллитные границы шириной до 1 нм. Все кристаллиты имеют одну структуру и отличаются только ориентацией и размерами. Структура границ определяется типом межатомных связей (металлические, ковалентные, ионные) и взаимной ориентацией соседних кристаллитов. Границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты (поры) и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов.

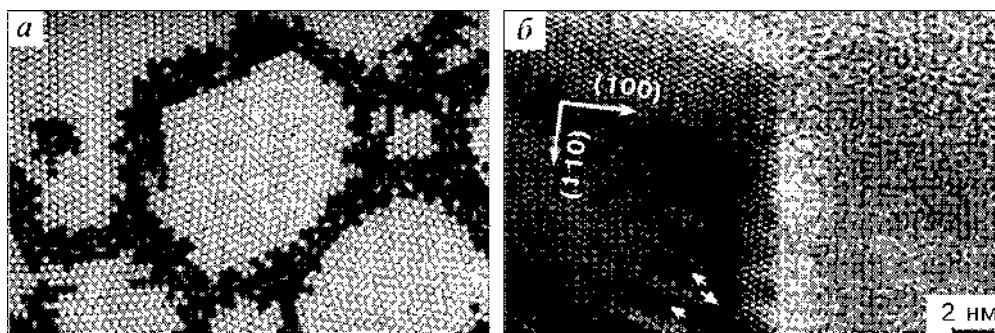


Рис. 1.1

Атомная модель наноструктурного материала (черным обозначены атомы зернограницной области, у которых смещение превышает 10% от межатомных расстояний) (а); границы зерна в наноструктурной меди (просвечивающая электронная микроскопия) (б)

Особенностью наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. Экспериментальные исследования показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием высокой концентрации зернограницных дефектов (см. рис. 1.1). Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием далекодействующих упругих напряжений. В то же время границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограницные дефекты. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение искажений кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных смещений атомов, вплоть до потери упорядоченности. Результатом является значительное повышение микротвердости.

Важным фактором, действующим в наноматериалах, также является склонность к появлению кластеров (скоплений атомов, молекул). Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела, а также наличие сил притяжения между ними, часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур. Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур в оптике и электронике.

Р. Андреевский отмечает, что общая доля поверхностей раздела в консолидированных наноматериалах (V_s) может быть примерно оценена из простого соотношения $V_s = 3s/L$, где s — ширина приграничной области, а L — размер зерна (кристаллита). На рисунке 1.2 показано влияние размера зерна на V_s , а также на доли межзеренных границ и тройных стыков границ зерен. Заметен значительный рост количества последних при размере зерен менее 4–5 нм.

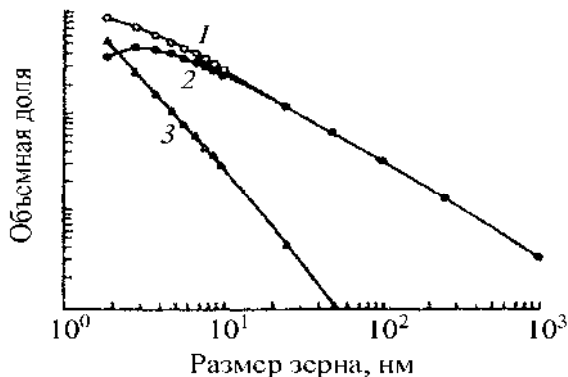


Рис. 1.2

Влияние размера зерен на общую долю поверхностей раздела (1), на доли межзеренных границ (2) и тройных стыков (3)

Процессы деформации наноматериалов связаны с поведением тройных стыков. Поверхностные атомы оказывают определяющее влияние на физико-химические свойства материала. Элементы наноструктуры являются исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой. Чем ближе размер частицы к предельно возможному размеру, тем сильнее будут сказываться такие масштабные эффекты, как зависимость различных свойств от размеров частиц. В частности, элементы наноструктуры становятся исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, изменяя как свои, так и ее свойства.

Поверхностные атомы вносят большой вклад в термодинамические характеристики и в значительной степени определяют структурные переходы и температуру плавления. С этой точки зрения возможно рассмотрение наноструктур в качестве особого фазового состояния вещества. Наноразмерные частицы характеризуются увеличенной способностью к адсорбции, ионному и атомному обмену, контактным взаимодействием структурных элементов и др.

Третий подход к объяснению свойств наноматериала основан на понятии характерного размера для определенного физического явления:

- для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла;
- для магнитных свойств — размер однодоменного кристалла;
- для электропроводности — длина свободного пробега электрона.

Обычно особенность свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, электро- и теплопроводность и т. п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса L_e . При переходе к размерам меньше L_e скорость переноса начинает зависеть

от размеров и формы и, как правило, резко возрастает. В качестве L_e может выступать, например, длина свободного пробега электрона.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне $D < 10$ нм появляется возможность проявления квантовых размерных эффектов. Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e — эффективная масса электрона; E — энергия Ферми). Для металлов $\lambda_B \approx 0,1$ – 1 нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 5$ – 100 нм. Для любой частицы с малой энергией (скорость частицы $v \ll$ 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 или появления стационарных энергетических состояний электронов.

В силу особенностей своей структуры наносистемы, как правило, являются термодинамически неравновесными. Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что ему может соответствовать некоторое реально существующее равновесное состояние.

Особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния.

Условная схема классификации наноматериалов приведена на рисунке 1.3.



Рис. 1.3

Условная классификация наноматериалов

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одной, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нановолокна, нанопроволоки, 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 их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий.

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм — 1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров). 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, структура и (или) химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Они находятся в неравновесном состоянии. К таким материалам относятся, например, стекла.

Ко второму классу можно отнести многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Четвертая категория включает композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов из первой и второй категорий.

Среди наноматериалов можно выделить несколько основных разновидностей: консолидированные наноматериалы, нанополупроводники, нанополимеры, нанобиоматериалы, фуллерены и тубулярные наноструктуры, катализаторы и нанопористые материалы и супрамолекулярные структуры.

Это разделение весьма условно, поскольку существуют, например, гибридные металлополимерные или биополимерные нанокомпозиты, причем в класс наноматериалов входят как новые (например, нанотрубчатые материалы всего около 20 лет), так и довольно старые объекты (например, катализаторы и нанопористые материалы).

К *консолидированным* наноматериалам относят компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния и разнообразными приемами нанесения пленок и покрытий.

Нанозерна (нанокристаллиты) этих материалов находятся не в изолированном (т. е. в виде отдельных образований) или слабосвязанном (например, наночастицы с защитными полимерными оболочками) виде, а в консолидированном состоянии. Прочность межзеренных прослоек в консолидированных наноматериалах довольно высока.

Нанополупроводники, нанополимеры и нанобиоматериалы могут быть как в изолированном, так и частично в консолидированном состоянии, образуя также гибридные (смешанные) материалы.

Фуллерены и тубулярные наноструктуры стали предметом многочисленных исследований начиная с 1985 г., когда была идентифицирована новая аллотропная форма углерода — кластеры C_{60} и C_{70} , названные фуллеренами (работы нобелевских лауреатов Г. Крото, Р. Керла и Р. Смолли), и особенно с 1991 г., когда японский ученый С. Ииджима обнаружил углеродные нанотрубки в продуктах электродугового испарения графита.

Нанопористые материалы характеризуются размером пор, как правило, менее 100 нм.

Катализаторы — также один из примеров, давно исследуемых и широко применяемых нанообъектов.

Наконец, *супрамолекулярные* структуры — это наноструктуры, получаемые в результате так называемого нековалентного синтеза с образованием слабых (вандерваальсовых, водородных и др.) связей между молекулами и их ансамблями.

Таким образом, перечисленные виды наноматериалов весьма отличаются как по технологии изготовления, так и по функциональным признакам, их объединяет только характерный малый размер частиц, зерен, трубок, пор, определяющий структуры и свойства. Минимальный размер структурных элементов составляет $(0,1-1,0) \cdot 10^{-9}$ м, т. е., по существу, отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер — 100 нм — установлен условно.

Наночастицы (нанопорошки) — это малоразмерные твердые вещества, геометрический размер которых изменяется от десятых долей до 100 нм. Понятия «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются.

1.2. Основные разновидности углерода

До начала 1960-х гг. были известны две полиморфные модификации углерода — *алмаз* и *графит*. Но во второй половине прошлого столетия были теоретически предсказаны, а затем впервые синтезированы еще две модификации углерода — *карбин* (1967) и *фуллерен* (1985). Оказалось, что обе модификации могут существовать в природных условиях. Даже аморфный углерод долго причислялся к простым формам. Однако к настоящему времени установлено, что по своей структуре в саже, коксе, стеклообразном углероде и им подобных материалах он в разной степени приближается к графиту. Еще одной модификацией углерода являются наноразмерные углеродные трубки, экспе-

риментально обнаруженные в 1991 г. и близкие по механизму образования к фуллеренам.

Отличительная особенность углерода — способность его *s*- и *p*-валентных электронов образовывать гибридные (смешанные) электронные орбитали в различных пропорциях. Этим и объясняется многообразие его химических соединений. Внешний вид, физические и химические свойства аллотропных модификаций углерода резко различаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

Открытие и исследование структуры и свойств фуллеренов было отмечено Нобелевской премией по химии в 1996 г. (Г. Крото, Р. Керл, Р. Смолли). К этому времени было осознано, что фуллерены, их химические производные и родственные структуры (нанотрубки, нанолуковицы и др.) могут стать основой материалов XXI в. Начался настоящий бум в разработке методов получения фуллереноподобных структур в промышленных масштабах, их исследовании и поиске областей применения.

1.2.1. Алмаз, графит и аморфный углерод

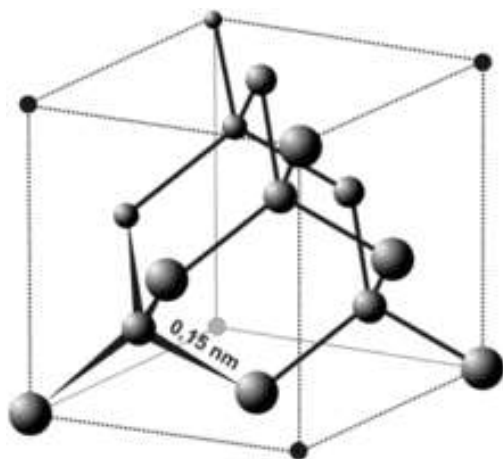
Обычными формами существования углерода в свободном состоянии являются алмаз и графит. Основное отличие в строении алмаза и графита — кристаллическая решетка.

Алмаз — кристаллическое вещество, прозрачное, обладает высоким коэффициентом преломления света, высокой твердостью, низкой электро- и теплопроводностью, $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 3730^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4830^\circ\text{C}$. В структуре алмаза электронные орбитали атомов углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Элементарная ячейка кристалла алмаза представляет собой тетраэдр, в центре и четырех вершинах которого расположены атомы углерода (рис. 1.4а, 1.5а). Атомы, расположенные в вершине тетраэдра, образуют центр нового тетраэдра и, таким образом, также окружены каждый еще четырьмя атомами и т. д. Координационное число углерода в решетке алмаза, следовательно, равно четырем. Все атомы углерода в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии друг от друга (длина связи «углерод — углерод» в алмазе равна 0,154 нм). Каждый из них связан с другими атомами углерода неполярной ковалентной связью (т. е. имеет четыре прочных σ -связи с четырьмя такими же атомами углерода), и они образуют в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую молекулу. Таким образом, высокая твердость и способность алмаза сильно преломлять свет — следствие его структуры.

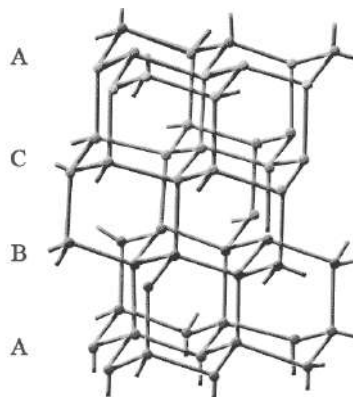
Алмаз существует в виде кубической (классический алмаз) (рис. 1.4а, б, 1.5а) и гексагональной полиморфных модификаций (вторую называют лонсдейлитом) (рис. 1.4в, г).

Лонсдейлит впервые был получен искусственно из графита при высоких давлениях и температуре около 900°C в 1996 г. и одновременно был обнаружен в метеоритном кратере (минерал лонсдейлит). Он имеет кристаллическую решетку, состоящую так же, как и у алмаза, из атомов углерода, электронные орбита-

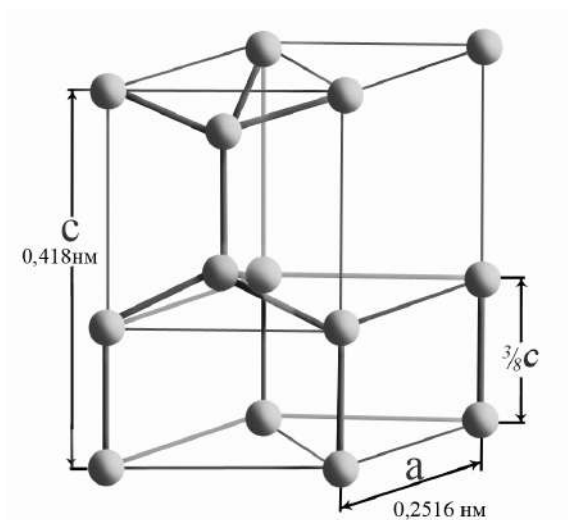
ли которых находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Отличается от алмаза строением кристаллической решетки, а именно способом упаковки и числом атомов в элементарной ячейке. При соответствующей обработке лонсдейлит — самое твердое на Земле вещество (на 58% тверже алмаза).



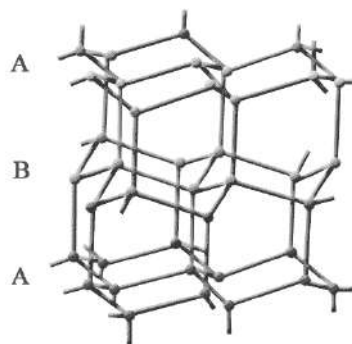
a



б



в



г

Рис. 1.4

Изображение кристаллической решетки алмаза и лонсдейлита.

a — элементарная ячейка алмаза; *б* — кристаллическая решетка алмаза; *в* — элементарная ячейка лонсдейлита; *г* — кристаллическая решетка лонсдейлита.

В 1980-е гг. в СССР было обнаружено, что в условиях динамической нагрузки углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название ультрадисперсных алмазов (УДА). Сего-

дня всё чаще используется термин «наноалмазы». Размер частиц в таких материалах составляет единицы нанометров. Условия образования УДА могут быть реализованы при детонации взрывчатых веществ с значительным отрицательным кислородным балансом, к примеру смесей тротила с гексогеном. Такие условия могут быть реализованы также при ударах небесных тел о поверхность Земли в присутствии углеродсодержащих материалов (органика, торф, уголь и пр.). Так, в зоне падения Тунгусского метеорита в лесной подстилке были обнаружены УДА.

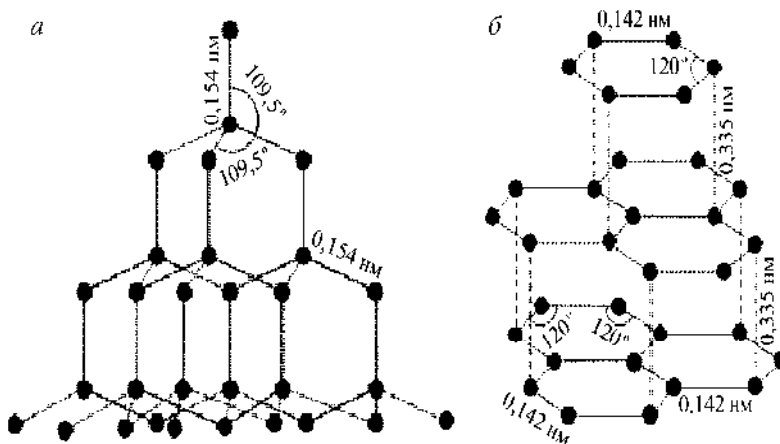


Рис. 1.5

Схема кристаллической решетки:

а — алмаз; б — графит.

При сильном нагреве без доступа воздуха алмаз переходит в графит. Графит представляет собой кристаллы темно-серого цвета, со слабым металлическим блеском, маслянистые на ощупь. Электронные орбитали атомов углерода в графите соответствуют состоянию sp^2 -гибридизации. Каждый атом образует по 3 ковалентные σ -связи с соседними атомами под углом 120° — образуется плоская сетка, состоящая из правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода (рис. 1.5б). Образовавшиеся слои следуют параллельно друг другу. Расстояние между соседними атомами углерода в слое (сторона каждого шестиугольника) составляет $0,142 \text{ нм}$, между соседними плоскостями — $0,335 \text{ нм}$. Четвертые электроны, не участвующие в гибридизации орбиталей, формируют π -связи и делокализованы по всему кристаллу. Таким образом, связь атомов углерода в разных слоях носит частично металлический характер — происходит обобществление электронов всеми атомами. Связь между атомами углерода, расположенными в соседних плоскостях, очень слабая (межмолекулярная, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса). Благодаря таким особенностям строения кристаллы графита легко расслаиваются на отдельные чешуйки даже при малых нагрузках. Теплопроводность графита, измеренная в направлении плоскости слоев, в пять раз больше теплопроводности, измеренной в поперечном направлении; электрическая проводимость в плоскостном направлении в десять тысяч раз превышает проводимость в поперечном направлении.

Различают две модификации графита: α -графит (гексагональный) и β -графит (ромбоэдрический) (рис. 1.6). Модификации различаются упаковкой слоев. У α -графита половина атомов каждого слоя располагается над и под центрами шестиугольника (укладка ...АВАВАВА...), а у β -графита каждый четвертый слой повторяет первый (укладка ...АВСАВСА...). β -Графит в чистом виде не встречается, так как является метастабильной фазой. Однако в природных графитах содержание ромбоэдрической фазы может достигать 30%. При температуре 2500–3300 К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный.

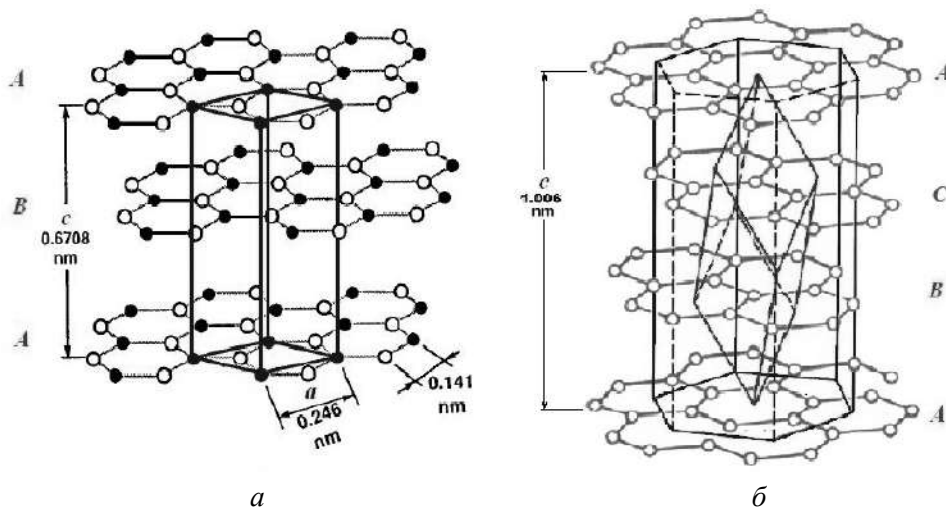


Рис. 1.6

Схема кристаллической решетки графита (а) и алмаза (б)

Помимо кристаллического графита как минерала в природе существуют другие его разновидности: шунгит — аморфная разновидность графита (переходная разность между каменным углем и графитом), графитит — также аморфная разновидность графита и графитовая слюдка.

Шунгит впервые обнаружен на территории Российской Федерации в Карелии возле села Шуньга в 1879 г. В своём составе он имеет кристаллическую фазу виде очень тонкодисперсного графита. Выделяют четыре разновидности, отвечающие различной степени метаморфизма и различному содержанию углеродистого вещества.

Шунгит I наиболее близок к графиту, излом его раковистый, цвет минерала черный, с едва заметным буроватым отливом. В полированных шлифах латунно-желтый (напоминает пирротин). Имеет сильный полуметаллический блеск, непрозрачен. Содержит мельчайшие включения кварца, доломита, кальцита, пирита и др. Электропроводность близка к электропроводности графита, заметно анизотропен. В своем составе содержит 93–98% С, до 3–4% соединений водорода, также N, O, S, до 8% гигроскопической воды, в золе обнаруживаются значительные количества V, Ni, Mo, а также W, Se, As. Шунгит II, III и IV — разновидности со слабым матовым блеском, содержат соответственно

всего 40–60, 28–44 и меньше 15% углерода. Шунгит имеет очень ограниченное применение, в частности как сырье для извлечения V, Mo и в металлургии в качестве заменителя кокса и носителя легирующих.

В основе строения аморфного углерода лежит разупорядоченная структура монокристаллического графита. Это кокс, бурые и каменные угли, сажа, активированный уголь. Аморфный углерод, в отличие от графита и алмаза, не имеет вполне постоянных свойств: свойства его зависят от способа получения и от исходных материалов. Аморфный углерод, получаемый в промышленности и в лабораториях, обычно содержит соединения углерода (с атомами H, O, N, S), зольные компоненты и адсорбированные газы или пары. Углерод очень высокой чистоты необходим при работах с высоковакуумной аппаратурой.

Кокс — твердый пористый продукт серого цвета, получаемый коксованием каменного угля. Его применяют для выплавки чугуна (доменный кокс) как высококачественное бездымное топливо, восстановитель железной руды, разрыхлитель шихтовых материалов. Кокс каменноугольный используют также как ваграночное топливо, в литейном производстве (литейный кокс), для бытовых целей (бытовой кокс), в химической и ферросплавной отраслях промышленности (специальные виды кокса).

Сажа — аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводородов. Сажа — прекрасный наполнитель для резин. В больших количествах ее используют для приготовления черной краски в полиграфической и лакокрасочной промышленности.

Активированный уголь по своим структурным характеристикам относится к группе микрокристаллических разновидностей углерода — это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2–3 нм, которые, в свою очередь, образованы гексагональными кольцами.

Однако типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активных углях нарушена — слои беспорядочно сдвинуты и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости.

Кроме графитовых кристаллитов активные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода, наряду с этим присутствуют гетероатомы. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активных углей, а также их адсорбционные и физико-механические свойства.

Пористая структура активных углей характеризуется наличием развитой системы пор, которые классифицируют по размерам на микропоры, мезопоры и макропоры.

Поры	Размер, нм
Микропоры	менее 1,6
Мезопоры	1,6–200
Макропоры	более 200

Микропоры — наиболее мелкая разновидность пор, соизмеримая с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор может достигать 1000 м²/г.

Мезопоры — поры, для которых характерно послойное заполнение поверхности адсорбируемыми молекулами, завершающееся их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации. Удельная поверхность мезопор может достигать 100–200 м²/г.

Макропоры — самая крупная разновидность пор, удельная поверхность которых обычно не превышает 0,5–0,2 м²/г. Макропоры в процессе адсорбции не заполняются, но выполняют роль транспортных каналов для доставки адсорбата к поверхности адсорбирующих пор.

Таким образом, хотя углеродная природа у всех описанных объектов одинаковая, но их структурные свойства сильно различаются. От структурных свойств зависят и все остальные характеристики углеродных материалов, что обуславливает и разные области их применения. Исследование свойств углеродных нанообъектов с различной структурой приносит ученым все больше и больше сюрпризов.

1.2.2. Карбин

Третью форму элементарного углерода — карбин — открыли в 1960-х гг. Это вещество впервые получено советскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в Институте элементоорганических соединений Академии наук СССР.

Карбин представляет собой кристаллическую модификацию углерода гексагональной сингонии с цепочечным строением молекул. Известно несколько форм карбина, отличающихся числом атомов в элементарной ячейке, размерами ячеек и плотностью (2,68–3,30 г/см³). Карбин встречается в природе в виде минерала чаоита (белые прожилки и вкрапления в графите) и получен искусственно — окислительной дегидрополиконденсацией ацетилена, действием лазерного излучения на графит, из углеводородов или CCl₄ в низкотемпературной плазме. Схема получения карбина испарением графита при очень высоких температурах и последующей их конденсацией с дальнейшей кристаллизацией представлена на рисунке 1.7.

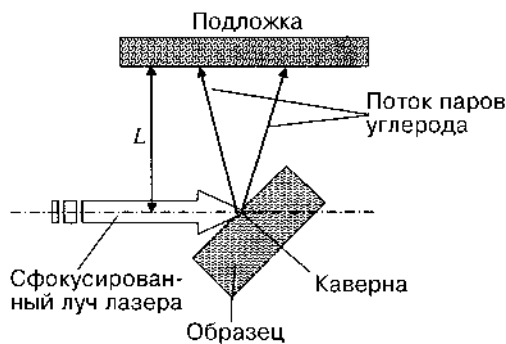


Рис. 1.7

Частицы микронных размеров, наблюдаемые в зоне конденсации пересыщенного пара углерода

Карбин представляет собой мелкокристаллический порошок чёрного цвета плотностью 1,9–2 г/см³. Расположение атомов углерода в карбине может быть

линейным или в виде цепочек, способных образовывать кольцевые структуры (рис. 1.8). Имеются две химические разновидности карбина: с двойными связями $=C=C=C=$ (β -карбин, поликумелен) и чередующимися одинарными и тройными связями $-C\equiv C-C\equiv C-$ (α -карбин, полиин), при таком строении углерода две электронные орбитали атомов находятся в состоянии sp -гибридизации и участвуют в образовании σ -связей, угол между которыми равен 180° , два других электрона образуют π -связи.

Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под воздействием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано первое практическое применение — в фотоэлементах. Карбиновые фотоэлементы надежны вплоть до 500°C , превосходя по этому свойству другие подобные приборы. Он восполняет недостающее звено в спектре углеродных материалов: алмаз — диэлектрик, графит — проводник.

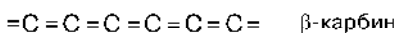
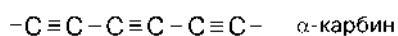


Рис. 1.8

Структура линейных и кольцевых (C_{18}) цепей карбина

В результате немногочисленных исследований физических свойств карбина, синтезированного различными способами, установлено, например, что кристаллический карбин: 1) обладает анизотропией электропроводности; 2) полупроводник с шириной запрещенной зоны около 1,5 эВ, что делает карбин перспективным для использования в твердотельных коммутаторах; 3) имеет работу выхода электронов около 0,5 эВ, что может обеспечить уровень КПД термоэмиссионных преобразователей, использующих карбин в качестве коллектора, на уровне 70%. Также карбин обладает высокой биологической совместимостью и нетоксичен.

Углеродные волокна, чудесный и сверхпрочный конструкционный материал последних лет, состоят из поликристаллического карбина. Углеродные волокна получают термической обработкой полимерных волокон в среде благородных газов. Это сверхпрочные нити, обладающие проводниковыми свойствами. Из них в настоящее время изготавливают пуленепробиваемые жилеты, конструкционные элементы самолетов, ракет, сами ракетные двигатели, костюмы, обогреваемые электричеством, и многое другое. В начале 1980-х в США из этих волокон, обработанных эпоксидной смолой, был сделан самолет, облетевший без дозаправок и посадок весь земной шар; его сухая масса составляла не более 10% от взлетного веса.

Внешний вид, физические и химические свойства перечисленных аллотропных модификаций углерода резко различаются, несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое различие определяется разным типом связей, соединяющих атомы углерода.

1.2.3. Графен

Графен был открыт в 2004 г. учеными Андреем Геймом и Константином Новоселовым, работающими в Университете Манчестера и получившими за это открытие Нобелевскую премию в области физики в 2010 г.

По структуре графен представляет собой плоский слой sp^2 -гибридных атомов углерода толщиной в один атом, образующих гексагональную решетку, полностью идентичный атомарным слоям графита и тем самым является двумерной формой углерода. Каждый из атомов углерода имеет в плоскости три соседа, на образование связей с которыми уходят три из четырех валентных электронов углерода. Четвертый электрон участвует в образовании системы графенового листа, определяющей его электронные свойства.

Популярность графена связана с необычным поведением электронов в нем. Они двигаются так, словно бы вовсе не обладают массой. В действительности, конечно, масса электронов остается все той же, что и в любом веществе. Во всем «виноваты» атомы углерода графенового каркаса, притягивающие заряженные частицы и образующие особенное периодическое поле. Следствием такого поведения стала большая подвижность электронов — они перемещаются в графене гораздо быстрее, чем в кремнии. По этой причине многие ученые надеются, что основой электроники будущего станет именно графен.

Ранее считалось, что двумерные структуры не могут существовать в свободном состоянии вследствие высокой поверхностной энергии и должны превращаться в трехмерные, хотя и могут быть стабилизированы в результате нанесения на подложку. Недавние же исследования показали, что существует целый класс двумерных кристаллов различного химического состава. Сам графен удалось получить из графита именно с помощью стабилизации монослоев подложками. Благодаря слабому связыванию между графитовыми слоями удалось последовательно расщепить графит на все более тонкие слои с помощью липкой ленты, а затем, растворив ее, перенести графеновые фрагменты на кремниевую подложку. Среди других способов можно выделить: основанные на эпитаксиальном росте при термическом разложении карбида кремния, на эпитаксиальном росте на металлических поверхностях, а также на химическом раскрытии нанотрубок.

Для существования отдельно друг от друга листам углеродных атомов необходимо вести себя подобно трехмерному материалу, чтобы обеспечить необходимую стабильность. Оказалось, что в данном случае имеет место смещение подвижных атомов, что и придает графену свойства третьего измерения. Другими словами, графен никогда не бывает на 100% плоским — он вибрирует на атомарном уровне так, чтобы его связи не подвергались спонтанному распаду (рис. 1.9).

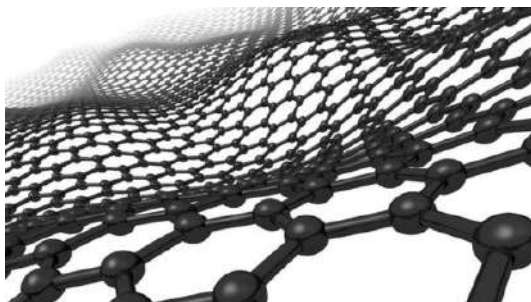


Рис. 1.9

Структура графена

Во время исследований, направленных на изучение спонтанного движения участков графеновой пленки при помощи туннельного микроскопа, был обнаружен эффект, который является результатом теплового броуновского движения, беспорядочного движения молекул газа или жидкости, порождаемого их тепловой (кинетической) энергией и столкновениями отдельных частиц. В случае графена это тепловое движение проявляется в виде вибрации атомов углерода, находящихся в узлах кристаллической решетки материала. А результатом колебаний атомов, в свою очередь, являются колебания некоторой площади графеновой пленки, которые в некоторых случаях распространяются по пленке подобно волнам.

Подобные волнообразные колебания графеновой пленки могут стать практически неисчерпаемым источником экологически чистой энергии. Лист графена помещается между двумя близко расположенными металлическими электродами. Когда верхушка «волны» отрицательно заряженного графена касается верхнего электрода, часть заряда перетекает на него, создавая электрический потенциал. И, наоборот, когда нижняя часть «волны» касается нижнего электрода, создается электрический потенциал обратной полярности. В результате всего этого возникает переменный электрический ток, частота которого соответствует частоте колебаний графеновой пленки. Каждая «волна» графена приводит к появлению области деформации площадью около 10 квадратных нанометров, и одна такая область способна произвести до 10 пиковатт энергии при контакте с одним из электродов. Тем не менее, когда площадь колеблющейся графеновой пленки увеличивается, количество вырабатываемой ею энергии увеличивается по экспоненте. Опытные графеновые генераторы с площадью одного участка графена в несколько квадратных микрометров могут приводить в действие электронные наручные часы. Таким часам уже не будет нужна периодическая замена батарейки или подзарядка аккумулятора, ведь подобный генератор способен работать до бесконечности.

Благодаря высокой механической прочности этого материала, его прекрасной электрической проводимости и ряду других уникальных параметров графен может использоваться в самых различных областях, начиная от производства бытовой техники и заканчивая электронной, авиационной и космической промышленностью.

1.2.4. Кластеры

Термин «кластер» происходит от английского *cluster* — скопление. В металлловедении таким термином называют соединения, в которых атомы металлов образуют химическую связь между собой (рис. 1.10). Примерами таких металлических соединений могут быть CuAl_2 , NiTi , Fe_2Mo , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$.

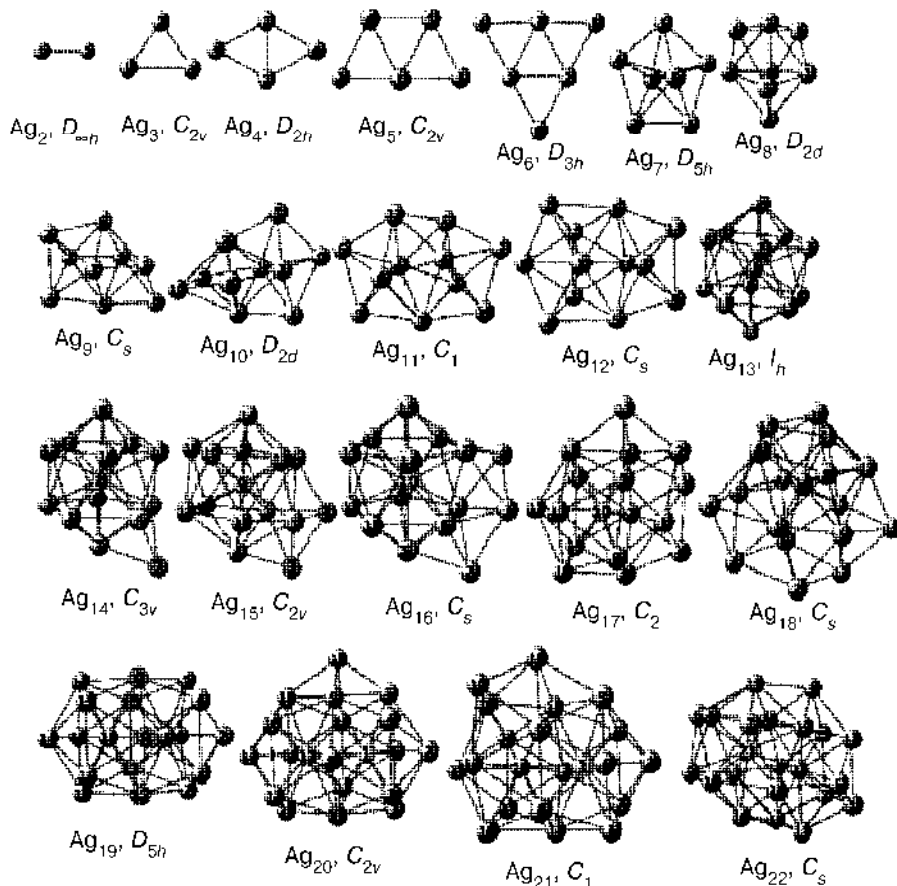


Рис. 1.10

Изображение структуры из кластеров серебра
(от 2 до 22 атомов) с минимальной энергией
($D_{\infty h}$, D_{2h} , C_{2v} и др. — обозначение симметрии кластера)

Кластеры углерода (рис. 1.11) относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент Периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи. Углерод является одним из наиболее распространенных во Вселенной элементов после водорода, гелия и кислорода. Кроме того, это первый стабильный элемент, который возникает в процессе термоядерного синтеза, вовлекающего водород и гелий после Большого взрыва, положившего начало Вселенной.

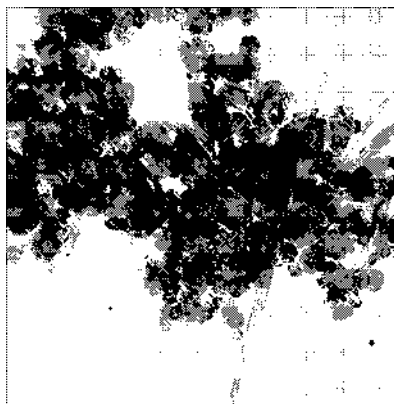


Рис. 1.11

Фотография: кластеры углерода фуллероидного типа

Для получения кластеров углерода может быть использовано лазерное испарение углеродной подложки в потоке гелия. Пучок электронейтральных кластеров фотоионизируется ультрафиолетовым лазером и анализируется масс-спектрометром. На первой стадии происходит синтез углеродных структур в виде линейных цепочек из моноатомного потока плазмы. На второй стадии при достижении длины цепи до 10 и более атомов линейные структуры замыкаются (рис. 1.12, поз. 1). Образование C_2 и C_{10} , судя по экспериментальным данным, наиболее вероятно. Далее происходит последовательное столкновение и соединение этих структур с образованием углеродных кластеров-зародышей. От симметрии кластера-зародыша будет зависеть конечный продукт синтеза. На данном рисунке представлен возможный путь синтеза для таких молекул, как C_{60} и C_{70} (для C_{70} плюс еще пять фрагментов C_2). Для молекул фуллеренов с числом атомов более 70 возможны кластеры-зародыши с количеством фрагментов больше трех и большей размерностью самих фрагментов.

Когда количество кластеров-зародышей возрастает, они начинают сталкиваться, в результате чего происходит сборка больших кластеров с последующей кристаллизацией в молекулы фуллеренов. На этом этапе необходимо обращать внимание на симметрию получающихся кластеров-зародышей — от этого зависит количество эффективных столкновений, приводящих к наращиванию углеродного каркаса (рис. 1.12, поз. 6). Когда симметрия кластера-зародыша низкая, вероятность появления фуллерена на его основе уменьшается, так как в своей структуре он имеет участки поверхности, недоступные для эффективных столкновений, приводящих к замкнутой системе — фуллерену.

Необходимо отметить, что такая схема сборки — не единственная, возможно образование начальных кластеров с другой симметрией и, соответственно, с другой вероятностью сборки в фуллерен.

На рисунке 1.13 показан типичный масс-спектр, полученный в эксперименте, моделирующем Большой взрыв. При количестве атомов N менее 30 образуются кластеры со всеми значениями N , хотя некоторые пики заметнее других. Малые кластеры имеют линейную или замкнутую неплоскую моноциклическую геометрию.

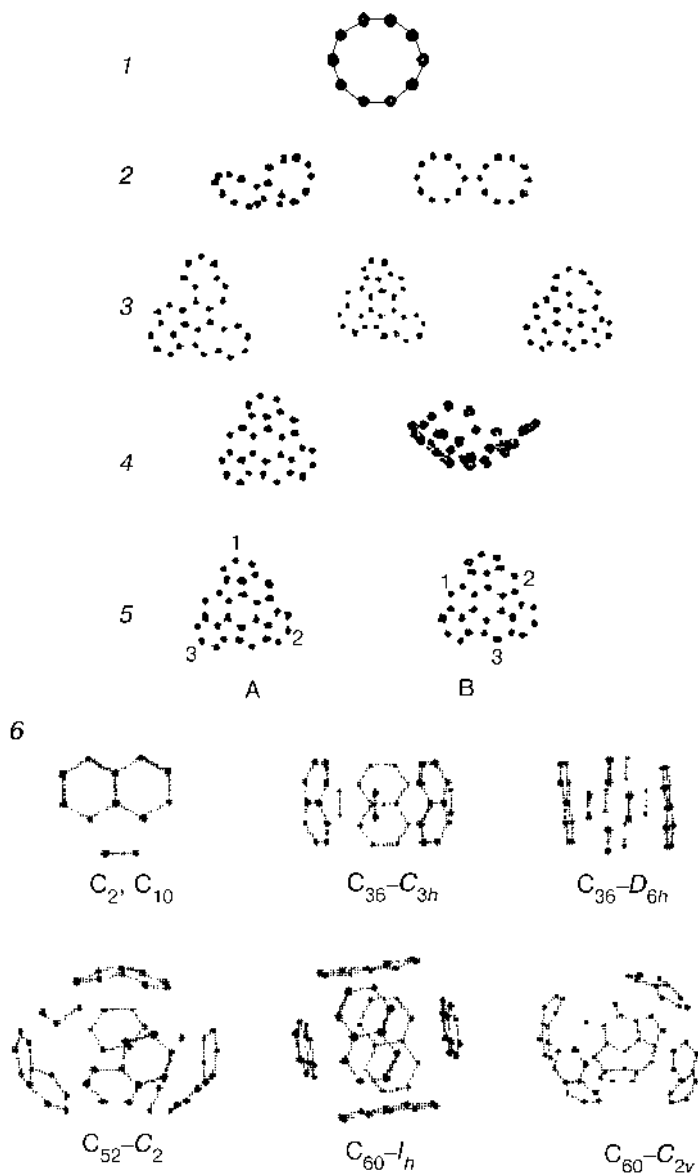


Рис. 1.12

Предположительная схема синтеза-сборки кластеров углерода:

1 — образование углеродных цепочек из моноатомной плазмы; 2, 3 — столкновение кольцевых структур с образованием одного из возможных углеродных кластеров-зародышей; 4, 5 — три возможных способа столкновения между кластерами-зародышами А и В: (1А-1В, 2А-2В, 3А-3В), (1А-2В, 2А-3В, 3А-1В), (1А-3В, 2А-1В, 3А-2В); 6 — возможные виды симметрии при формировании фуллеренов.

Линейная структура с *sp*-гибридизацией наблюдается при нечетных значениях *N*, циклическая — при четных. Открытые структуры из 3, 11, 15, 19 или 23 атомов со стандартными углами наиболее заметны на спектре и, следова-

тельно, более стабильны. Очень высокий пик на масс-спектре имеет кластер с числом атомов $N = 60$.

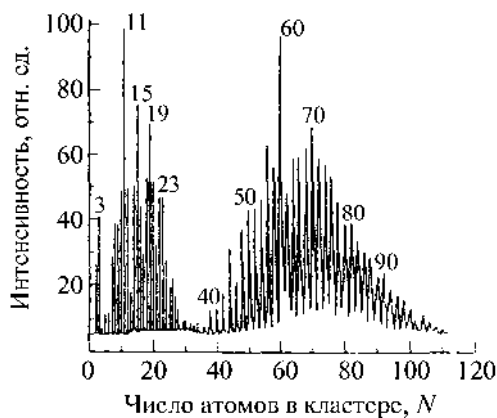


Рис. 1.13

Масс-спектр кластеров углерода. Выделяются пики фуллеренов C_{60} и C_{70}

Свойства кластеров зависят от количества входящих в них атомов. Большие кластеры могут содержать более 150 атомов, их диаметр составляет до 10 нм. Свойства кластеров отличаются от свойств как массивного твердого тела, так и отдельных атомов.

Для кластера менее 100 атомов энергия ионизации, т. е. энергия, необходимая для удаления из кластера одного элемента, отличается от работы выхода. Работой выхода называется энергия, необходимая для удаления электрона из объемного вещества. Так, например, температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера более 1000 атомов. Среднее расстояние между атомами в кластере меди приближается к значению в объемном материале при размере кластера около 1000 атомов. Исследования показали, что разные физические свойства кластеров достигают значений, характерных для объемных материалов, при различных размерах кластера.

На рисунке 1.14 приведены кластеры углерода с характерными размерами, достигающими десятых долей микрометра.

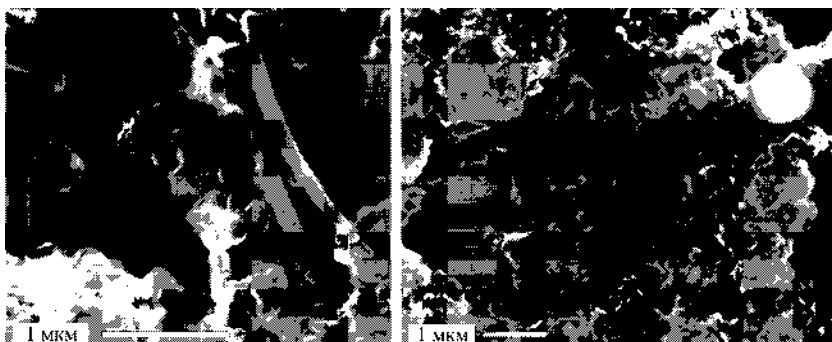


Рис. 1.14

Фотографии: трубчатые и фуллереноподобные углеродные кластеры, получаемые в волнах газовой детонации

1.2.5. Фуллерены

В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n , где $n = 60$ и более, и твердым телам на их основе. Однако еще недавно фуллереном (точнее, бакминстерфуллереном) называли молекулу C_{60} , т. е. молекулу, состоящую из 60 атомов углерода, расположенных на сферической поверхности, как показано на рисунке 1.15.

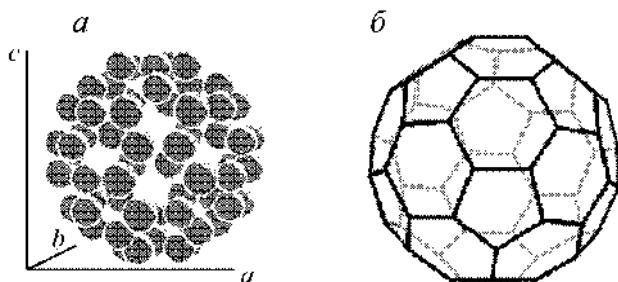


Рис. 1.15

Структура молекулы C_{60} :

a — общий вид; *б* — структура связей в молекуле фуллерена.

Как видно из рисунка, атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах равносторонних пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Эта молекула напоминает современный футбольный мяч, имеющий 12 черных пентагонов и 20 белых гексагонов.

Все эти молекулярные соединения атомов углерода названы фуллеренами по имени американского инженера, дизайнера и архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 г. в виде сочлененных пентагонов и гексагонов (рис. 1.16).



Рис. 1.16

Биосфера Фуллера (павильон США на «Экспо-67», ныне музей «Биосфера» в Монреале, Канада)

Фуллерен является четвертой аллотропной формой углерода (первые три — алмаз, графит и карбин). Молекула фуллерена содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые «запрещены» природой для неорганических молекул. В связи с этим следует признать, что молекула фуллерена является органической молекулой, а сам фуллерен представляет собой молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органической и неорганической материей.

Этим он чрезвычайно интересен. Вероятно, в ближайшее время развитие физики конденсированного состояния будет идти в направлении изучения строения и свойств органических материалов.

Впервые возможность существования высокосимметричной молекулы углерода, напоминающей футбольный мяч, была предсказана японскими учеными Осава и Йошида в 1970 г. Чуть позже российские ученые Д. А. Бочвар и Е. Г. Гальперн сделали первые теоретические квантово-химические расчеты такой молекулы и доказали ее стабильность.

Как часто бывает в истории науки, в то время многие ученые отнеслись к этой идее весьма скептически. Только 15 лет спустя, в 1985 г., английскому ученому Крото с сотрудниками (Смолли и Керл) удалось синтезировать молекулу C_{60} . Для этого твердая графитовая мишень подвергалась воздействию мощного лазерного излучения. В результате происходило образование плазмы, имеющей температуру 5000–10 000°C. В этой плазме и синтезировались молекулы C_{60} , которые идентифицировались методом масс-спектропии, т. е. с помощью прибора, позволяющего «сортировать» атомы и молекулы по их массам (см. рис. 1.13).

Разные фуллерены этого семейства отличаются числом атомов углерода и соответственно числом многоугольников и диаметром шара (сферы). Общий символ фуллеренов — C_n , где n — число атомов углерода, образующих данный фуллерен (рис. 1.17).

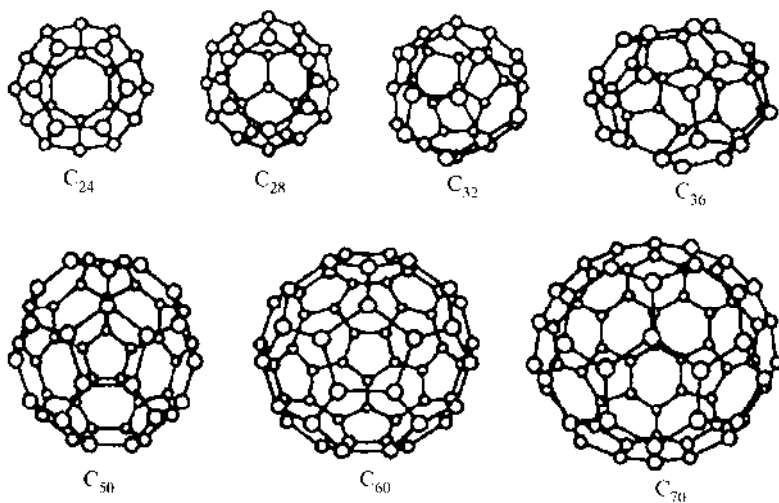


Рис. 1.17

Структура фуллеренов, составленных из пяти- и шестиугольных колец углерода

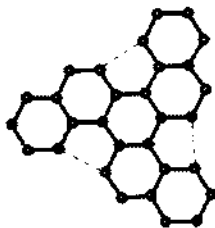


Рис. 1.18

*Фрагмент структуры графита,
используемый для построения фуллерена*

Атомы в фуллеренах в составе замкнутой оболочки находятся в строго фиксированном количестве (как правило, четном). Эта форма существования элементарного углерода является, в отличие от других, молекулярной (единица ее структуры — молекула углерода). Подобные молекулы содержат определенное число атомов (60, 70, 76, 84 и т. д.), наиболее устойчивы C_{60} и C_{70} . Их поверхность сферическая (C_{60}) или сфероидальная.

Следующий существенный шаг в исследовании фуллеренов был сделан в 1990 г., когда немецко-американской группе ученых под руководством Кретчмера и Хаффмана удалось синтезировать твердый фуллерен в виде микрокристаллов. Так как шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода, является основным элементом структуры как фуллерена, так и графита, логично предположить, что графит будет оптимальным исходным сырьем для синтеза фуллеренов.

В настоящее время наиболее эффективный способ синтеза — термическое разложение слоистой структуры графита на фрагменты, из которых затем формируются фуллерены (рис. 1.18)

Для построения рассматриваемой молекулы C_{60} простейшим способом, казалось бы, достаточно взять 10 шестиугольников, содержащих 60 атомов, и объединить их в замкнутую структуру. Однако для этого необходимо разрезать некоторые шестиугольники. Поскольку замкнутая поверхность не может быть построена только из шестиугольников, то фрагменты, из которых собирается молекула фуллерена C_{60} , должны быть меньших размеров. Например, ее можно собрать из шести двойных шестиугольников, состоящих из 10 атомов. Это, по всей видимости, является простейшим способом сборки молекулы фуллерена C_{60} . Такой способ может быть модифицирован, если собирать молекулу из фрагментов, содержащих двойные шестиугольники.

Структура других молекул фуллеренов получается добавлением (для высших) либо исключением (для низших) шестиугольников в структуру C_{60} . Так, фуллерен C_{70} получается из C_{60} путем добавления пояса из 10 шестиугольников. Форма C_{70} — регбийный мяч. Структура наинизшего фуллерена C_{20} получается исключением всех 20 шестиугольников из C_{60} . Структура C_{20} — правильный додекаэдр, состоящий из 12 пятиугольников.

подавляющее большинство всевозможных фуллеренов (примерно до ста углеродных атомов) уже зафиксировано экспериментально. Как правило, такие

структуры обладают более низкими по отношению к C_{60} симметриями, что подтверждается спектрами ЯМР ^{13}C .

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. При оптимальных условиях генерации молекул фуллеренов нагревание графита должно быть умеренным, в результате чего продукты его распада будут состоять из фрагментов, являющихся элементами структуры молекул фуллеренов. При этом разрушаются связи между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого углерода на отдельные атомы. При этих условиях испаряемый графит состоит из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации атомов углерода. Из этих фрагментов и происходит сборка молекулы C_{60} и других фуллеренов.

Для разложения графита при получении фуллеренов используют как электрический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита (рис. 1.19). Эти процессы проводят в буферном газе, в качестве которого обычно используют гелий. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяемую при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательных возбуждений молекул. Процесс необходимо проводить при оптимальном давлении буферного газа, так как при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода.

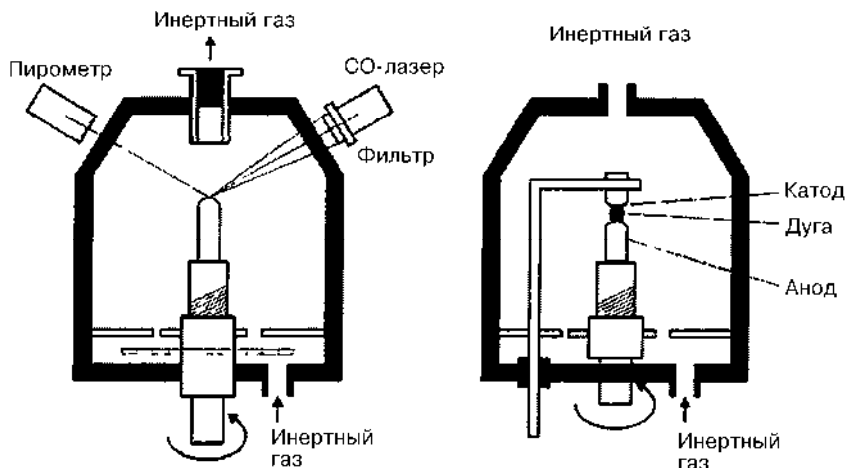


Рис. 1.19

Схемы установок для производства фуллеренов

Процесс синтеза кристаллического фуллерена оказался, как теперь представляется, достаточно простым. Сажа, получаемая при электрической дуге между двумя угольными электродами, содержит определенное количество фуллерена. Вся проблема состояла в том, как отделить малые количества фуллерена от основной массы аморфного углерода, который получился при такой

технологии. Кретчмер и Хаффман использовали способность фуллерена, в отличие от графита, растворяться в органических растворителях.

На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используется бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены, которые обладают значительной растворимостью в указанных веществах, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллеренсодержащей фракции составляет примерно 70–80%. Типичное значение растворимости фуллеренов составляет несколько десятых долей мольного процента. Фуллерены образуют ярко окрашенные растворы, так, например, C_{60} — темно-бурый.

Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь разных фуллеренов. Типичный масс-спектр подобного продукта показывает, что экстракт фуллеренов на 80–90% состоит из C_{60} и на 10–15% из C_{70} . Кроме того, имеется небольшое количество (на уровне долей процента) высших фуллеренов, выделение которых из экстракта представляет довольно сложную техническую задачу.

Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, основана на идеях жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов в одном из растворителей пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован оксид алюминия, активированный уголь либо другой материал с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием «сорбент — фуллерен — растворитель» и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сортированным на нем фуллеренами, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного вида, которые тем самым могут быть легко отделены друг от друга.

Существуют и другие способы выделения фуллерена из сажи, например нагревание сажи в вакууме. Энергия связи молекул фуллерена значительно меньше энергии связи атомов углерода в графите, поэтому уже при невысоких температурах (около 200°C) молекулы фуллерена вылетают из сажи и осаждаются на подложку, образуя микрокристаллическую пленку. Атомы же углерода при этом остаются в нагревателе.

C_{60} — это минимальный фуллерен, в котором пятиугольники не имеют общих ребер. Несмотря на большое количество атомов, молекулы фуллеренов компактны. Диаметр молекулы C_{60} равен 0,71 нм при толщине оболочки сферы $\approx 0,1$ нм. В структуре C_{60} имеются два типа связей, одна из которых (двойная) является общей стороной двух шестиугольников, а другая (одинарная) — общей стороной шестиугольника и пятиугольника. Результаты экспериментов показывают, что длины этих связей соответственно равны 0,139 и 0,144 нм. Поэтому шестиугольники, составляющие C_{60} , несколько отличаются от правильных. При этом необходимо отметить, что все атомы углерода в молекуле C_{60} находятся в равнозначном положении, так что каждый атом принадлежит одновременно двум шестиугольникам и одному пятиугольнику. Это подтверждается видом

спектров ядерного магнитного резонанса молекулы C_{60} , содержащей изотоп ^{13}C . Для чистого образца этот спектр содержит только один резонанс.

В 1985 г. Крото высказал предположение о том, что внутри сферы фуллера можно помещать различные атомы, получая таким образом эндофуллерены (рис. 1.20). Вскоре после этого появились первые публикации, посвященные наблюдениям подобных соединений в масс-спектрах продуктов лазерного термического распыления графита, структура которого содержала внедренный порошок лантана. При достаточно высокой интенсивности лазерного облучения в масс-спектре обнаруживалось присутствие соединения LaC_{60} , в котором атом лантана заключен внутри клетки фуллера.

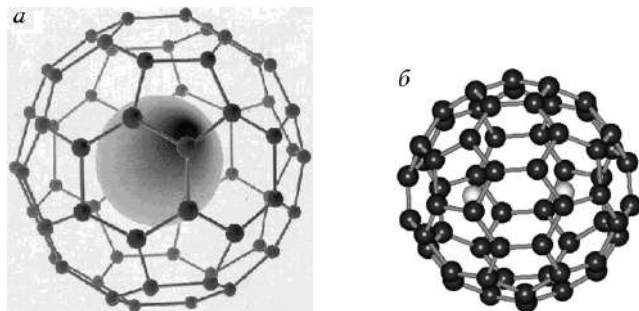


Рис. 1.20

Эндофуллерен:

a — схема; *б* — эндоэдральный комплекс $Li_2@C_{60}$ (эндометаллофуллерен).

Наиболее эффективная технология получения эндоэдралов основана на тех же подходах, что и описанная выше технология получения фуллеренов. Сажа, содержащая наряду с обыкновенными фуллеренами также и эндоэдральные комплексы, может быть получена в результате термического распыления графита, к которому подмешан металлический порошок или порошок окиси металла, внедряемого (интеркалируемого) в фуллерен. При этом в оптимальных условиях выход эндоэдралов не превышает нескольких процентов от выхода фуллеренов.

Другие оригинальные способы получения некоторых эндоэдральных комплексов фуллеренов заключаются в том, что фуллерит облучается или α -частицами с образованием в последующем комплексов типа $He_n@C_{60}$, или бомбардируется из ионной пушки ионами Li^+ с энергией около 30 эВ на ион с образованием соединений типа $Li@C_{60}$, $Li_2@C_{60}$ и $Li_3@C_{60}$. Дело в том, что в центрах образующих фуллерен шестиугольников имеются отверстия, при прямом попадании в которые ионы лития с энергией не менее 5 эВ или α -частицы проникают внутрь сферы, захватывают (в случае α -частиц) два электрона и остаются внутри сферы.

Очень часто при традиционных синтезах эндоэдральных комплексов фуллеренов наблюдается выход комплексов не с одним, а с несколькими интеркалированными атомами, при этом одновременно в саже растет и доля высших фуллеренов. Так, при синтезе эндоэдральных комплексов со скандием получают соединения $Sc@C_{82}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_3@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$, $Sc_2@C_{86}$. Встреча-

ются также и эндоэдры, включающие в свой состав и несколько атомов иттрия, формирующих оболочки в виде низших фуллеренов, которые включают в себя некоторые молекулы — CO, N₂ и др. Предполагается, что стабильность эндоэдральных комплексов растет с ростом размеров углеродной оболочки.

Для разделения и очистки эндоэдралов используют те же подходы, что и для разделения и очистки самих фуллеренов. Эти подходы, основанные на различной сорбционной активности различных фуллеренов и эндоэдралов в растворах по отношению к различным сорбентам, представляют собой разновидности жидкостной хроматографии.

Для реализации такого подхода необходимо, чтобы эндоэдрал, подлежащий выделению, обладал существенной растворимостью в тех растворителях, которые могут быть использованы в жидкостных хроматографах. Это позволяет выделить указанные вещества в чистом виде и исследовать их физико-химические свойства.

Другим вопросом, возникающим при исследовании эндоэдральных комплексов фуллеренов, является способ координации атомов внутри углеродной сферы. В таких эндоэдральных комплексах атомарное (кластерное) состояние металла стабилизировано, сохраняются присущие ему физико-химические свойства (электронные, магнитные), так как прочная углеродная оболочка защищает атомы металла от химической атаки окружающей среды, а взаимодействие с оболочкой слабо искажает электронную структуру и состояние атома. Возможен перенос заряда от атома металла на оболочку с образованием комплексов, что характерно для эндофуллеренов.

В настоящее время уже известно достаточно большое количество эндоэдральных комплексов фуллеренов как с индивидуальными атомами, так и с некоторыми молекулами. Несмотря на то что на эти экзотические соединения в свое время было обращено пристальное внимание как экспериментаторов, так и теоретиков, пожалуй, самый интересный вопрос — способы координации атомов и молекул-гостей — в общем виде так и не был решен. Действительно, до настоящего времени были получены лишь единичные экспериментальные сведения о структуре твердых тел на основе эндоэдралов, такие, например, как структура Y@C₆₀, для которого известно, что атом иттрия жестко прилеплен изнутри к углеродной стенке, а сами эндоэдральные молекулы в молекулярном твердом теле координированы способом «голова к хвосту».

Впрочем, в теоретическом плане способы координации атомов-гостей изучены немногим лучше. Также известно, что некоторые атомы, например He, K⁺ и ряда тяжелых ионов и благородных газов, должны координироваться в центре углеродной сферы, а некоторые другие атомы и ионы, такие как, Li⁺, Na⁺, смещены к оболочке. О конкретных способах координации большинства атомов вблизи стенки в настоящее время ничего не известно, хотя из самых общих положений ясно, что для одного атома-гостя их должно быть 5 (координация по центрам шестиугольника, пятиугольника, ребра шестиугольник — шестиугольник, ребра пятиугольник — шестиугольник и к вершине усеченного икосаэдра). Очевидно, что в случае наличия более одного атома-гостя способов координации их внутри углеродной сферы может быть еще больше.

Ионы лития в эндоэдральном комплексе $\text{Li}_2@\text{C}_{60}$ координируются к противоположным вершинам шестиугольников, лежащих друг против друга таким образом, что ось фрагмента Li_2 находится как раз посередине сферы (см. рис. 1.20б), причем расстояние $\text{Li}-\text{Li}$ составляет 0,99 нм, что хорошо совпадает с расстоянием $\text{C}-\text{C}$ между противоположными углеродами из шестиугольников оснований, а расстояние $\text{Li}-\text{C}$ (до углеродов, принадлежащих шестиугольникам) — 0,328 нм.

Во внутреннюю полость фуллерена можно поместить различные атомы и молекулы малых размеров, а снаружи возможны химические реакции присоединения других атомов. В настоящее время в полость фуллерена смогли ввести Ca , Ba , Sr .

Молекулы C_{60} при комнатной температуре конденсируются в структуру с плотной упаковкой, где каждая молекула имеет 12 ближайших соседей. Такие молекулярные кристаллы называют фуллеритами. Установлено, что фуллерит имеет высокую степень кристаллического порядка. При комнатной температуре фуллерит, состоящий из кластеров C_{60} , имеет структуру кубической гранецентрированной (ГЦК) плотной упаковки (рис. 1.21), а при температуре менее 261 К — простую кубическую. При фазовом переходе меняются тип решетки и характер вращательного движения молекул в ее узлах.

Расстояние между центрами ближайших молекул в гранецентрированной решетке, удерживаемых слабыми вандерваальсовыми силами, составляет около 1 нм. Плотность данной формы углерода равна 1,69 г/см³. Благодаря высокой симметрии и замкнутости всех связей молекулы C_{60} обладают высокой термической стабильностью (~1500°C в инертной среде).

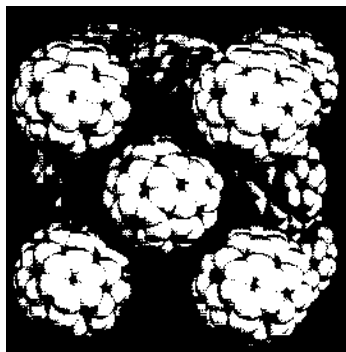


Рис. 1.21

Структура кристалла фуллерита (ГЦК-решетка)

В плотно упакованной решетке ГЦК фуллерита C_{60} на каждую молекулу приходится одна октаэдрическая пора радиусом 0,206 нм и две тетраэдрические радиусом 0,112 нм. В эти поры могут быть внедрены различные атомы и небольшие молекулы (рис. 1.22). Такие материалы называют интеркалированными фуллеренами. Если они передают свои валентные электроны молекулам C_{60} , соединение называют фуллеридом, если нет — клатратом.

Разработаны методы синтеза таких композиций, как металлофуллереновые пленки (распыление в вакууме и электрохимическое осаждение), поли-

мерфуллерены и эндофуллерены (фуллереновые молекулы, содержащие в полости сферы один или несколько неуглеродных атомов). Эти композиции являются материалами с новыми свойствами, пригодными для использования в электронике, оптике, медицине, химической промышленности и др.

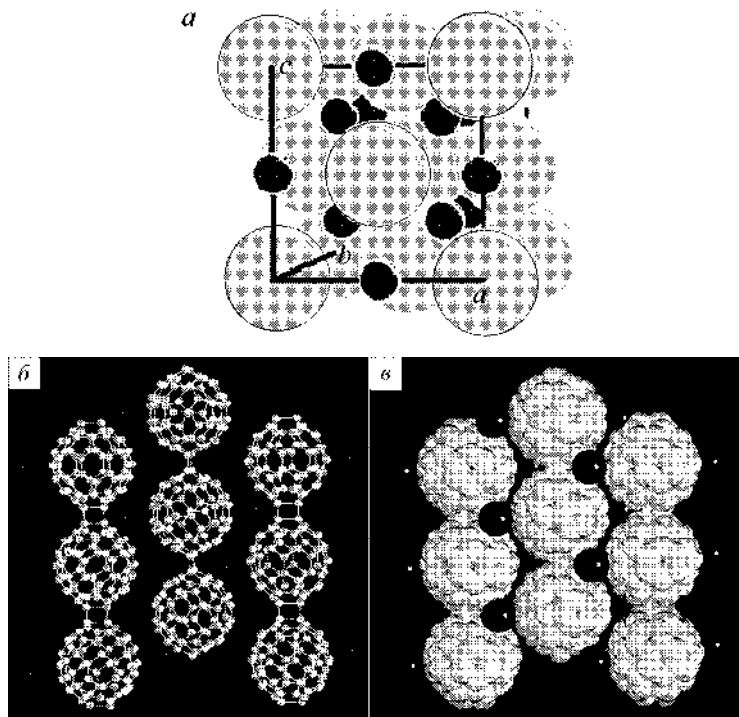


Рис. 1.22

Легированный фуллерит:

a — схема возможного заполнения октаэдрических и тетраэдрических межузлий в решетке фуллерена C₆₀ атомами металла; *б* — схема легирования фуллерита рубидием; *в* — структура интеркалированного рубидием фуллерита.

Чистый фуллерен при комнатной температуре является изолятором с величиной запрещенной зоны более 2 эВ или полупроводником с очень низкой проводимостью. Кристаллы C₆₀, легированные атомами щелочных металлов, обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние в диапазоне температур 19–55 К. Соединения типа K₃C₆₀ и Rb₃C₆₀ являются сверхпроводниками с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода порядка 30 К и объемом сверхпроводящей фазы до 85%. Такие температуры являлись рекордными для молекулярных сверхпроводников, пока в 1994 г. не был обнаружен металлофуллерен Si_nC₆₀ с температурой перехода около 120 К, т. е. выше температуры жидкого азота. В отличие от сложных оксидов меди, это изотропные сверхпроводники, т. е. параметры сверхпроводящего состояния оказываются одинаковыми по всем кристаллографическим направлениям, что является следствием высокой симметрии кубической кристаллической решетки фуллерена.

Существуют два основных подхода к объяснению организации сверхпроводящего состояния в металлофуллеренах.

Во-первых, традиционное для классических полупроводников электрон-фононное взаимодействие, приводящее к образованию куперовских электронных пар. При этом отмечается высокая температура Дебая ($T_D = 1000$ К) для внутримолекулярных колебательных мод, используя которую действительно нетрудно получить температуры фазового перехода порядка 30–40 К. Однако внутримолекулярные колебания могут связать электроны на молекуле C_{60} , поэтому остается неясным, как происходит транспорт куперовских пар, учитывая слабую межмолекулярную связь.

Во-вторых, электроны могут образовать куперовские пары за счет обменно-корреляционного взаимодействия, которое, скорее всего, ответственно за организацию сверхпроводящего состояния в сложных оксидах меди. Такой подход позволяет объяснить значительное увеличение температуры сверхпроводимости при замене щелочного металла медью. Следует признать, что проблема теоретического описания сверхпроводимости металлофуллеренов, как и «традиционных» высокотемпературных сверхпроводников на основе оксидов меди, в настоящее время далека от разрешения.

Фуллерен, внутри которого расположены атомы таких элементов, как тербий, гадолиний и диспрозий, обладает свойствами магнитного диполя, ориентацией которого можно управлять с помощью внешнего поля. В настоящее время в качестве накопителей информации используют магнитные диски, что дает возможность получить поверхностную плотность записи 10^7 бит/см². Если же в качестве носителей информации использовать фуллереновые магнитные диполи, расположенные на поверхности жесткого диска на расстоянии 5 нм друг от друга, то плотность записи достигнет фантастического значения — $4 \cdot 10^{12}$ бит/см².

Синтезированные из фуллеренов углеродные частицы имеют твердость около 40 ГПа и аномально высокую упругость, что обеспечивает очень перспективные свойства материалов: абразивный износ композита в 10 раз меньше, чем стали ШХ15, его коэффициент трения (–0,1) соответствует уровню алмазоподобных покрытий.

Полученный композит имеет твердость HRC 62–65, предел прочности при сжатии 2500 МПа. Преимущества композита возрастают с повышением жесткости условий износа.

Превращение фуллерена в алмаз происходит в более мягких условиях по сравнению с графитом. Это превращение при комнатной температуре реализуется уже при давлении 20 ГПа, в то время как для перевода графита в алмаз необходимо приложить давление 35–40 ГПа при температуре $\approx 900^\circ\text{C}$.

Под давлением были синтезированы образцы фуллеритов, объемно-прошитые ковалентными связями. Такие материалы могут царапать алмаз.

На рисунке 1.23 приведена зависимость твердости фуллеритов, образованных при давлениях 9,5 и 13 ГПа и разных температурах синтеза.

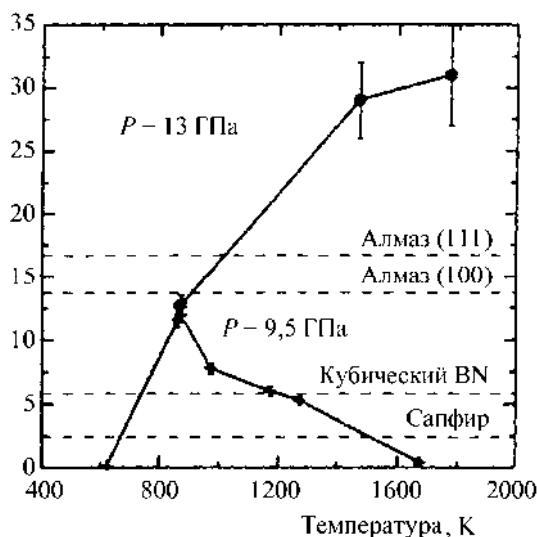


Рис. 1.23

Зависимость твердости фуллеритов от температуры синтеза при двух величинах давления (пунктирные линии соответствуют твердости алмаза, нитрида бора и сапфира)

С увеличением давления при синтезе фуллеритов до 13 ГПа получен быстрый рост плотности фуллеритов вплоть до $3,5 \text{ г/см}^3$, что сопровождается ростом твердости до рекордного значения 300 ГПа, что в два раза превосходит твердость алмаза. Удельное сопротивление таких образцов при комнатной температуре также быстро возрастает до 10^6 Ом/см . Такие материалы с уникальными механическими свойствами уже нашли применение для изготовления инденторов в устройствах для измерения твердости и трибологических характеристик твердых материалов, включая наноструктурные пленки.

Как выяснилось несколько позже, существуют и природные фуллерены. В 1992 г. они были обнаружены в природном углеродном минерале — шунгите. Свое название этот минерал получил от названия села Шуньга в Карелии. Правда, содержание фуллерена в шунгите очень незначительно, не превышает 0,001%. Более того, в 1993 г. в шунгитах были обнаружены другие многоатомные молекулы и микрочастицы углерода — C_{70} , «нанотрубы», «матрешки», «луковицы».

1.2.6. Углеродные нанотрубки

Важное значение помимо фуллеренов имеют близкие по механизму образования наноразмерные углеродные трубки (УНТ — рис. 1.24). В 1991 г. японский исследователь С. Ииджима, рассматривая в электронном микроскопе сажу, полученную в результате распыления графита в плазме электрической дуги, обнаружил тонкие протяженные нити — цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких нанометров и длиной до нескольких микрометров. Они состояли из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев, торцы которых закрывались полусферической головкой. Они были названы нанотрубками.

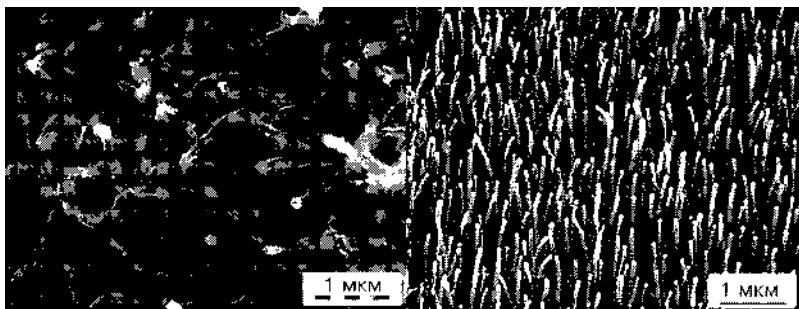


Рис. 1.24

Фотографии углеродных нанотрубок

Нанотрубки можно рассматривать как частный случай наноматериалов, под которыми понимают объекты с размерами порядка 10^{-9} м хотя бы вдоль одной координаты. Диаметр нанотрубок отвечает этому требованию.

УНТ образуются в результате химических превращений углерода при высоких температурах. Можно выделить три основных способа их получения: электродуговое распыление графита, абляция графита с помощью лазерного или солнечного облучения и каталитическое разложение углеводородов. Обычно УНТ получают при конденсации углеродно-металлического пара путем каталитического пиролиза углеводородных композиций из CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .

Нанотрубки и фуллерены можно назвать общим термином «углеродные каркасные структуры». Углеродные каркасные структуры — это большие (иногда гигантские) молекулы, состоящие исключительно из атомов углерода. Это новая аллотропическая форма углерода, открытая в конце прошлого века. Главная особенность этих молекул — это их форма. Они выглядят как замкнутые пустотелые оболочки.

В простейшем случае УНТ можно представить как свернутый в цилиндр лист графита моноатомной толщины, в котором атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников (рис. 1.25). Нанотрубки фактически являются своеобразными цилиндрическими молекулами диаметром примерно от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. УНТ различаются по диаметру и размещению шестиугольников по длине трубки. Идеальная однослойная нанотрубка образуется путем сворачивания плоскости графита, состоящей из правильных шестиугольников, в цилиндрическую поверхность. Идеальная нанотрубка, естественно, не образует швов при сворачивании и заканчивается полусферами фуллерена, которые кроме шестиугольников включают пять пятиугольников. На концах нанотрубок образуются шапочки конической или полусферической формы.

Визуально структуру таких нанотрубок можно представить себе так: берем графитовую плоскость, вырезаем из нее полоску и «склеиваем» из нее цилиндр. Не содержащая дефектов одностенная углеродная нанотрубка представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту с упаковкой атомов по типу графита. На рисунке 1.26 показаны две из возможных структур, образованных сворачиванием графитового листа вокруг разных осей.

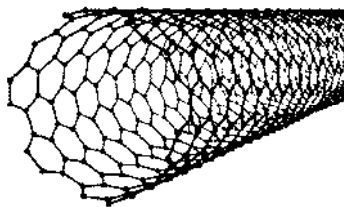


Рис. 1.25

*Схематическое изображение углеродной нанотрубки
(цилиндрическая часть)*

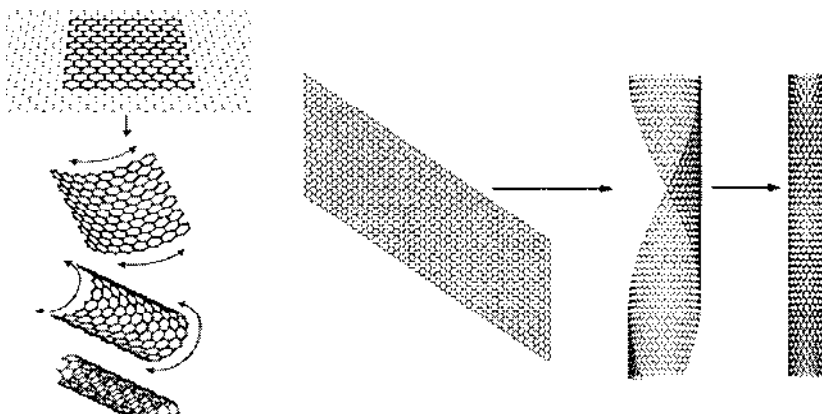


Рис. 1.26

Схемы сворачивания листов графита в нанотрубки

Результат сворачивания зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки и от хиральности нанотрубки. На рисунке 1.27 приведены способы организации нанотрубок в зависимости от хиральности и угла сворачивания.

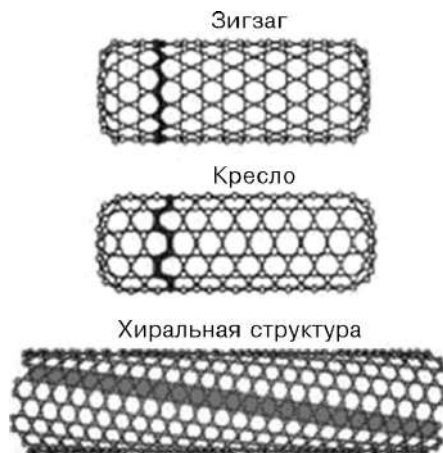


Рис. 1.27

*Примеры некоторых из возможных структур нанотрубок,
зависящих от способа сворачивания графитового листа*

Нанотрубки могут быть получены в виде одномерной структуры в результате сворачивания графитовой поверхности в трубку (рис. 1.28). Диаметр трубки и угол сворачивания (или шаг сворачивания) обычно характеризуются вектором сворачивания $C = na_1 + ma_2 \equiv (n, m)$, кристаллографическим аналогом элементарной ячейки для двумерного графитового листа, из которого выкраивается единичный повторяющийся кусочек нанотрубки. Здесь a_1 и a_2 — базисные векторы графитовой гексагональной ячейки, а n и m — целые числа. Сворачивание производится так, чтобы начало и конец вектора C совместились. В пределе нехиральных случаев сворачивание происходит по линии «зигзаг» (при $m = 0$) и по линии «ковшик с ручкой» (ее еще называют «подлокотник кресла» — *armchair*) при $m = n$. Эти направления на рисунке изображены пунктирными линиями. Вектор трансляции T вдоль продольной оси нанотрубки перпендикулярен C , его величина показывает, на каком расстоянии вдоль оси структура воспроизводится. Площадь сворачивания, заключенная между T и C (закрашена цветом), соответствует единичному кусочку нанотрубки, который многократно повторяется вдоль продольной оси. Такая трубка не образует швов при сворачивании (рис. 1.28).

В общем случае нанотрубки обладают винтовой осью симметрии (тогда они хиральны). Нехиральными оказываются нанотрубки $(n, 0)$ и (n, n) , в которых углеродные шестиугольники ориентированы параллельно и перпендикулярно оси цилиндра соответственно.

Трубки зигзагообразной и хиральной структуры образуются сворачиванием вокруг осей других ориентаций относительно графитового листа (см. рис. 1.27, 1.28). Рассматривая трубку хиральной структуры, можно увидеть спиральный ряд атомов углерода. Обычно нанотрубки закрыты с обоих концов, что требует введения пятиугольных топологических структур на каждом конце цилиндра. По существу, трубка является цилиндром, каждый конец которого закрыт половинкой большой фуллереноподобной структуры. В случае одностенной нанотрубки на ее концах можно обнаружить металлические частицы, что свидетельствует в пользу каталитической роли атомов металла в формировании структуры трубки.

Хиральность нанотрубок обозначается числами (m, n) , указывающими координаты шестиугольника, который при сворачивании плоскости графита должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Другой способ обозначения хиральности связан с обозначением угла сворачивания α . Угол ориентации графитовой плоскости относительно оси трубки определяет, какой проводимостью она будет обладать: металлической или полупроводниковой. Ширина запрещенной зоны задается геометрическими параметрами — хиральностью (углом скручивания) и диаметром нанотрубки. Налицо возможность создания новых электронных приборов с рекордно малыми размерами.

Нанотрубки могут быть однослойными и многослойными. Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных большим разнообразием форм и конфигураций. Поперечная структура у них, как правило, имеет три разновидности (рис. 1.29). Первую называли «русская матрешка». Структура русской матрешки

представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Вторая напоминает скатанный рулон или свиток. Последняя из приведённых структур (рис. 1.29в) напоминает свиток (scroll). Для всех структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, составляет 0,34 нм.

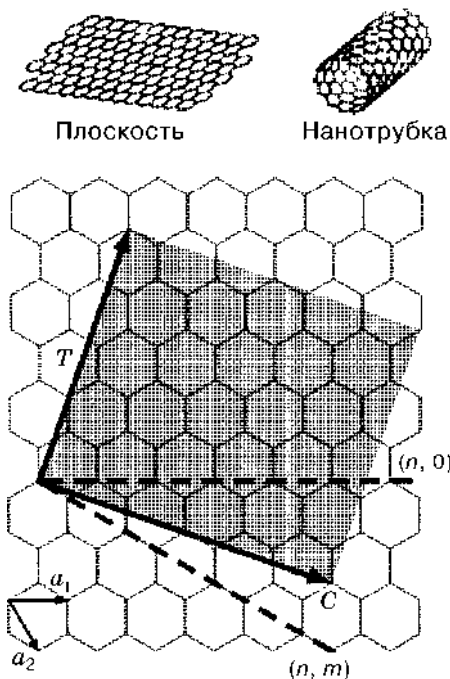


Рис. 1.28

Схематическое представление графитовой плоскости, иллюстрирующее решеточные векторы и вектор сворачивания C:

предельные нехиральные случаи: «зигзаг» $(n, 0)$ и «ковшик с ручкой» (n, m) , показаны пунктирными линиями. Вектор трансляции T , направленный вдоль оси нанотрубки, определяет одномерную единичную ячейку. Площадь, закрашенная цветом, представляет собой элементарную ячейку, образуемую T и C . Диаграмма построена для $(n, m) = (4, 2)$.

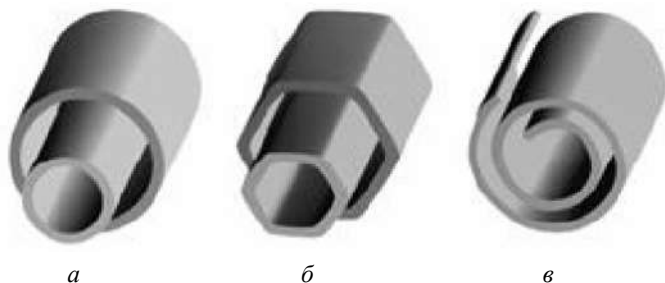


Рис. 1.29

Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок

Та или иная структура может быть получена в разных условиях синтеза. Наиболее распространена многослойная структура типа русской матрешки. Демонстрация существования такой структуры демонстрируется с помощью применения специального манипулятора, который позволяет вытягивать внутренние слои нанотрубок, оставив внешние слои фиксированными.

Этот прием позволяет нанотрубке удлиняться подобно телескопической антенне на приемнике, создавая тем самым коническую форму. Схема такого опыта показана на рисунке 1.30.

Один из концов УНТ с диаметром 35 нм прикрепляется к заземленному золотому электроду. Второй конец находится под варьируемым потенциалом и играет роль формирующего электрода. При подаче напряжения в несколько вольт и токе в сотни миллиампер происходит испарение нескольких слоев вблизи вершины и утоньшение УНТ до 2,5 нм (рис. 1.30б). Необходимо отметить, что такая нанотрубка представляет собой весьма эффективный электрод для атомно-силового микроскопа. Далее ведутся манипуляции с такой заостренной УНТ (рис. 1.30в). С помощью движения манипулятора можно обратимо удлинять или укорачивать нанотрубку путем вытягивания внутренних слоев из внешней оболочки (рис. 1.30г). Процедура контролируется просвечивающим электронным микроскопом. Возврат к исходному состоянию связан, видимо, с действием вандерваальсовых взаимодействий (рис. 1.30д). Боковое направление силы приводит к изгибу нанотрубки, который может носить необратимый характер в случае превышения некоторого критического угла (рис. 1.30е). Увеличение нагрузки, сопровождаемое углом отклонения оси трубки на 26° , вызывает ее разрушение. При изгибах менее 10° возможно восстановление первоначальной формы нанотрубки.

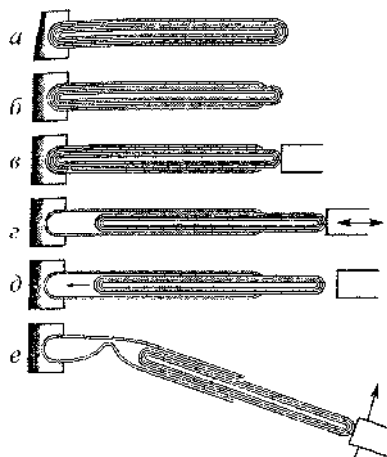


Рис. 1.30

Схематическое представление графитовой плоскости, иллюстрирующее решеточные векторы и вектор сворачивания C:

предельные нехиральные случаи: «зигзаг» ($n, 0$) и «ковшик с ручкой» (n, m), показаны пунктирными линиями. Вектор трансляции T , направленный вдоль оси нанотрубки, определяет одномерную единичную ячейку. Площадь, закрашенная цветом, представляет собой элементарную ячейку, образуемую T и C . Диаграмма построена для $(n, m) = (4, 2)$.

Другой важной проблемой многослойных УНТ является структура интеркалированных нанотрубок (рис. 1.31). Интеркаляция (от *лат.* *intercalatio* — вставка, добавка) металлов или солей должна зависеть от их структуры и определяться способом синтеза УНТ. Так, нанотрубки, синтезированные в дуговом разряде или с помощью химического осаждения паров с применением катализаторов на основе железа или никеля, демонстрировали разные свойства по отношению к интеркаляции К и молекул FeCl_3 .

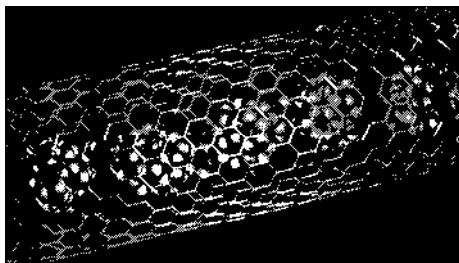


Рис. 1.31

Модель, иллюстрирующая строение многослойной нанотрубки с расположенными внутри нее фуллеренами

Интеркаляция осуществлялась только для УНТ, полученных электродуговым способом. По данным рентгеновской дифракции интеркаляция приводит к увеличению расстояния между стенками нанотрубок от 0,344 до 0,53 нм в случае атомов К и до 0,95 нм в случае FeCl_3 . Это свидетельствует о том, что интеркаляция затрагивает каждую нанотрубку, а не промежуток между ними. Интеркалированные нанотрубки принимают характерную форму стручков (рис. 1.32) или бамбука, в которых имеются сжатые и выпуклые участки. УНТ, полученные электродуговым способом, имеют структуру свитка, интеркалирование которого проходит не с торца, а через шов в боковой стенке. Что же касается нанотрубок, полученных методом CVD, которые не подвержены интеркаляции, то для них предполагается структура русской матрешки.

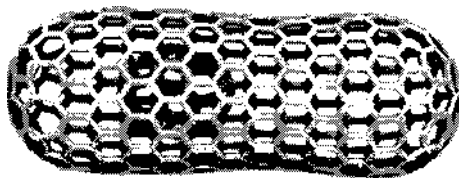


Рис. 1.32

«Стручок» — углеродная нанотрубка (толщина стенки 1 атом) с молекулой фуллерена внутри

Синтез УНТ осуществляется при лазерном облучении поверхности графита в атмосфере инертного буферного газа (гелия или аргона). На рисунке 1.33 приведена схема установки для синтеза УНТ.

Графитовая мишень помещена в кварцевую трубку, расположенную внутри цилиндрической печи. Графитовая мишень содержит небольшие количества кобальта и никеля, являющиеся каталитическими зародышами образования нанотрубок. Газ под давлением при температуре в печи до 1200°C прока-

чивается по трубке. Облучение торцевой поверхности мишени проводят с помощью неодимового лазера. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей зоны газом и осаждаются на водоохлаждаемом медном коллекторе, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10–20 нм и длиной 100 мкм.

Нанотрубки можно синтезировать, используя электрическую дугу (рис. 1.34).

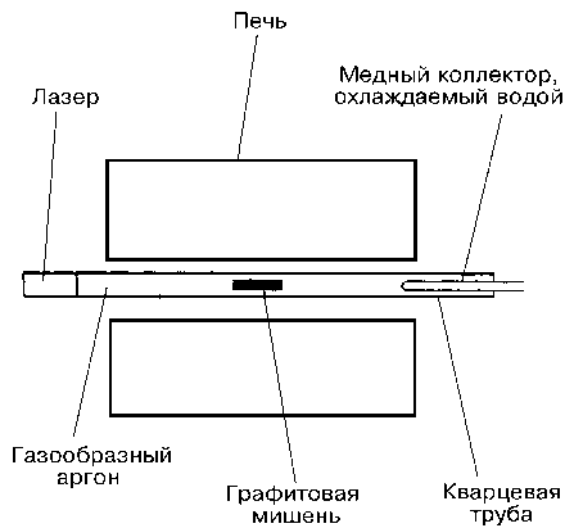


Рис. 1.33

Схема установки для синтеза УНТ с использованием лазерного испарения

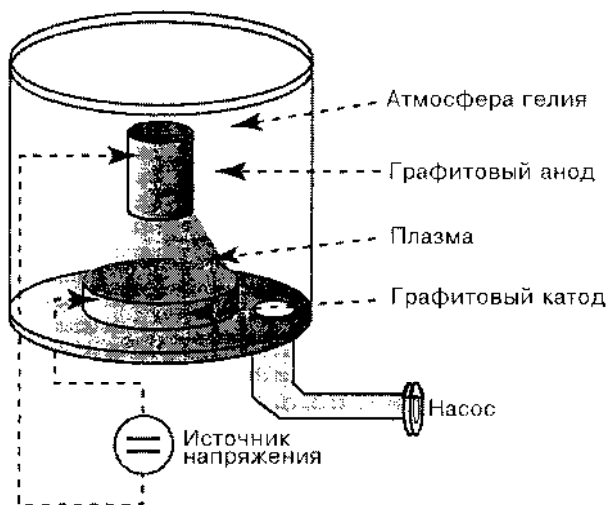


Рис. 1.34

Камера для разрядно-дугового метода получения нанотрубок в атмосфере гелия, включающая анод и катод из графита, источник напряжения и насос

Дуговой разряд возникает и горит в камере с охлаждаемыми водой стенками при давлении буферного газа (гелий или аргон) порядка 500 Торр. Обычно межэлектродное расстояние равно 1–2 мм; оно устанавливается автоматически. Чтобы получить максимальное количество нанотрубок, ток дуги должен быть 65–75 А, напряжение — 20–22 В, температура электронной плазмы — порядка 4000 К. В этих условиях графитовый анод интенсивно испаряется, поставляя отдельные атомы или пары атомов углерода, из которых на катоде или на охлажденных водой стенках камеры и формируются углеродные нанотрубки. В большинстве случаев на катоде образуется твердый депозит — осадок макроскопического размера (в виде плоского пятна диаметром 11–12 мм и толщиной до 1–1,5 мм). Он состоит из наносвязок — нитей длиной 1–3 мкм и диаметром 20–60 нм, содержащих 100–150 уложенных в гексагональную упаковку однослойных или многослойных нанотрубок. Такие связки напоминают связки круглых бревен, которые перевозят на лесовозах, или сплавляющиеся плоские плиты из бревен. Нити наносвязок и отдельные нанотрубки часто образуют беспорядочную (а иногда и упорядоченную) сеть, похожую на паутину (рис. 1.35). Пространство этой паутины заполнено другими компонентами частиц углерода; поскольку электронная плазма дуги неоднородна, не весь графит идет на строительство нанотрубок. Из большей части графитового анода образуются различные наночастицы или даже аморфный углерод, которые можно назвать одним словом «сажа».

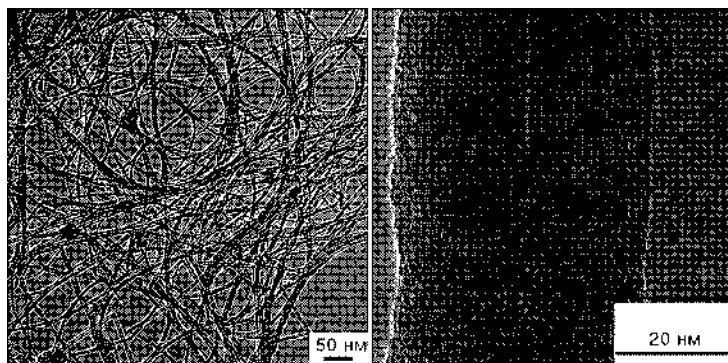


Рис. 1.35

Синтезированные углеродные нанотрубки

Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60%. Продукты распыления, наряду с частицами графита, содержат также некоторое количество фуллеренов, осаждающихся на охлажденных стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного, чем анод. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Компоненты помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая после добавления воды подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке

кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре 750°C в течение 5 мин. В результате такой обработки получается достаточно легкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм.

Большая производительность и выход нанотрубок возможны при каталитическом пиролизе газообразных углеводородов и последующем осаждении из пара. На рисунке 1.36 представлена схема проведения такого процесса. В качестве катализатора используется мелкодисперсный металлический порошок, который засыпается в керамический тигель, расположенный в кварцевой трубке. Последняя, в свою очередь, помещается в нагревательное устройство, позволяющее поддерживать регулируемую температуру в области от 700 до 1000°C. По кварцевой трубке продувают смесь газообразного углеводорода и буферного газа. Обычно применяют смесь C_2H_2 и N_2 в соотношении 1:10. Процесс может продолжаться от нескольких минут до нескольких часов. На поверхности катализатора вырастают длинные углеродные нити, многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятков микрометров с внутренним диаметром от 10 нм и внешним — 100 нм. Имеются также металлические частицы, покрытые многослойной графитовой оболочкой. В этом процессе трудно получить однородные нанотрубки, ибо каталитический порошок — слишком неоднородная среда, чтобы получить при выращивании однородную трубку.



Рис. 1.36

*Получение нанотрубок методом
каталитического пиролиза газофазных продуктов*

В результате многочисленных исследований был найден оптимальный вариант: подложка, на которой нужно выращивать нанотрубки, должна быть пористой с высокой степенью однородности пор, заполненных частицами металлического катализатора. Если размеры частиц и пор совпадают, диаметр вырастающих трубок оказывается практически таким же. Если поры имеют достаточную глубину и поверхностная плотность их достаточно высока, то трубки вырастают строго перпендикулярно поверхности подложки и оказываются в высокой степени однородными. Таким образом, проблема сводится к приготовлению подложки, поверхность которой была бы пронизана многочисленными глубокими, однородными порами. На дне последних должен располагаться металлический катализатор, служащий затравкой на начальной стадии роста трубки. Катализаторами обычно работают Fe, Co и Ni.

Этот процесс позволяет получать продукт непрерывно и, возможно, является наиболее предпочтительным для увеличения масштабов при промышленном производстве.

В настоящее время максимальная длина нанотрубок обычно составляет около сотни микронов. Это, конечно, слишком мало для широкого использования. Однако длина нанотрубок, получаемых в лабораториях, постепенно увеличивается.

Углеродные нанотрубки являются новым веществом или материалом, чрезвычайно перспективным для различных технических применений в некоторых очень важных практических областях, из которых особенно необходимо отметить полупроводниковую технику и аккумуляцию (поглощение и хранение) водорода как экологического топлива для двигателей внутреннего сгорания. Новая разработка заключается в листах графена — углеродный пласт толщиной в атом, — разделенных столбцами из нанотрубок толщиной в 1–2 нм.

Нанотрубки демонстрируют целый спектр самых неожиданных механических, электрических, магнитных, оптических свойств. Например, в зависимости от конкретной схемы сворачивания графитовой плоскости, нанотрубки могут быть и проводниками, и полуметаллами, и полупроводниками. У них наблюдается и сверхпроводимость. Как известно, проводимость обычного провода обратно пропорциональна его длине и прямо пропорциональна поперечному сечению, а проводимость проводящей нанотрубки не зависит ни от ее длины, ни от ее толщины. Она равна так называемому кванту проводимости — предельному значению проводимости, отвечающему свободному переносу электронов по всей длине проводника. При этом наблюдаемое при обычной температуре значение плотности тока в проводящей нанотрубке на два порядка превосходит достигнутую сейчас плотность тока в объемных сверхпроводниках.

Несмотря на кажущуюся хрупкость и даже ажурность, нанотрубки оказались на редкость прочным материалом как на растяжение, так и на изгиб. Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает величин порядка 1–5 ГПа, что на порядок больше, чем у стали. Более того, под действием механических напряжений, превышающих критические, нанотрубки также ведут себя экстравагантно: они не рвутся и не ломаются, а перестраивают свою структуру.

Нанотрубка может использоваться как острие сканирующего туннельного или атомного силового микроскопа. Обычно такое острие представляет собой остро заточенную вольфрамовую иглу, но по атомным меркам такая заточка все равно достаточно грубая. Нанотрубка же представляет собой идеальную иглу диаметром порядка нескольких атомов. С помощью нанотрубок, прикладывая определенное напряжение, можно подхватывать атомы и целые молекулы, находящиеся на подложке непосредственно под иглой, и переносить их с места на место.

С другой стороны, очень важно, что углеродные нанотрубки способны поглощать и удерживать водород в больших количествах, поскольку аккумуляция водорода (точнее, создание материалов, способных удерживать водород)

является одной из ключевых проблем современной техники вообще (и автомобильной промышленности в частности).

Перспективным материалом для аккумуляции (поглощения и хранения) водорода как экологического топлива для двигателей внутреннего сгорания является новый композиционный материал, состоящий из углеродных пластов монокристаллической толщины (графена) и многослойных нанотрубок длиной в 1–2 мкм (рис. 1.37). Было доказано, что молекулы водорода могут свободно диффундировать по всей массе вещества, которое «заправляется» положительно заряженными ионами лития для того, чтобы удерживать газ.

Ряд исследователей в своих опытах получили большую степень поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 12 МПа и ниже. Максимальное поглощение составляло ~21 атом водорода на 1 атом углерода (H/C). Исследователи считают, что критическим фактором для увеличения поглощения водорода является межплоскостное расстояние в нанотрубках. Другими словами, ученые считают, что водород проникает и хранится в пространстве между углеродными слоями.

Нанотрубки значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с углеродом. Более того, при получении однослойных трубок образуются «связки», представляющие собой плотно упакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 3,4 Å, что почти точно соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная укладка нанотрубок увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот (табл. 1.1).

Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных углеродных нанотрубок обеспечивает аккумулирование в количестве 3,3 мас.%. Объемы пустот добавляют к этой величине еще 0,7 мас.%, что доводит полную долю аккумулирования до 4 мас.%. Эта теоретическая оценка была подтверждена экспериментальными данными.

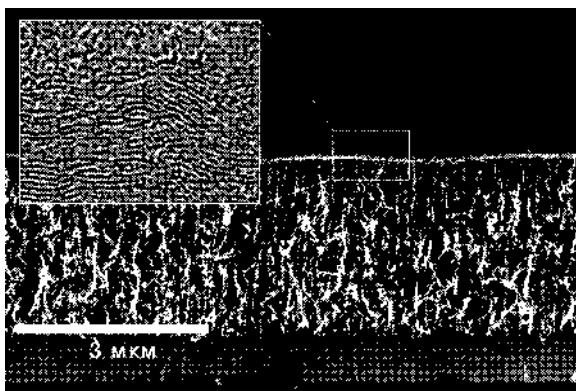


Рис. 1.37

Фотография слоев графена, разделенных углеродными нанотрубками

Таблица 1.1

Характеристики сорбции водорода одностенными нанотрубками в зависимости от условий

Максимальная емкость, мас. %	Температура, К	Давление водорода, МПа
8,25	80	7,18
5–10	133	0,04
4,2	300	10–12
3,5	77–300	5–10
6,5–7	300	0,1

При самом распространенном способе заполнения нанотрубок молекулярным водородом используют высокие и сверхвысокие давления газа, обеспечивающие проникновение молекул водорода в мельчайшие поры и полости углеродных структур, размер которых соизмерим с поперечником молекулы водорода. При нагреве такого элемента в процессе эксплуатации он постепенно отдает накопленный водород.

В настоящее время продолжают интенсивные поиски путей повышения водород-углеродного отношения при аккумулировании до практически приемлемого уровня для применения в топливных элементах для транспортных средств или большой и малой стационарной энергетики.

Возможно применение нанотрубок в качестве очень прочных стержней и нитей. Обычно длина нанотрубок составляет десятки и сотни микрон, однако длина нанотрубок, получаемых в лаборатории, постепенно увеличивается и уже описан синтез многослойной нанотрубки длиной в несколько миллиметров. Есть основания надеяться, что в будущем научатся выращивать нанотрубки длиной в сантиметры и более. Безусловно, это сильно повлияет на будущие технологии: трос тоньше человеческого волоса, но способный удерживать груз в сотни килограмм, найдет бесчисленное множество применений.

Углеродные нанотрубки сочетают аномально высокие значения прочностных и упругих свойств — предел прочности на разрыв равен 30–100 ГПа при значениях модуля упругости Юнга от 1,0 до 1,4 ТПа (ТПа — терапаскаль = 1000 ГПа). В таблице 1.2 приведены сравнительные данные прочностных и упругих характеристик ряда волоконных материалов. Трубки обладают также способностью к изгибу.

Таблица 1.2

Свойства некоторых волоконных материалов

Материал	Предел прочности на разрыв, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Плотность, г/см ³
Сталь	1–5	200	7,8
Бериллиевое волокно	3,3	310	1,87
Борное волокно	3,5	400	2,45
Плавленный кварц	—	73	2,2
Стекло-пирекс	—	62	2,32
Стекловолокно	2,4–4,5	72,4–85,5	2,5
Кевлар	3–4	130	1,44
Углеродные волокна	2–5	250–830	1,85

В последнее время все большее внимание привлекают многостенные наполненные нанотрубки. Трубки, наполненные железом, никелем, кобальтом, а также интерметаллидами самария с кобальтом типа Sm_xCo_y , используют в магнитных чернилах и тонерах при ксерографии. Трубки, наполненные карбидами тугоплавких металлов (TaC , NbC , MoC), при температуре ниже 10 К могут использоваться как наносверхпроводники.

Вследствие малых размеров НТ их удельное электрическое сопротивление (ρ) удалось измерить только в 1996 г. Оказалось, что ρ может принимать значения от $5 \cdot 10^{-8}$ до 0,008 Ом·м. Таким образом, минимальная величина ρ на порядок меньше, чем у графита. Такой разброс значений не должен удивлять, поскольку трубки (и однослойные, и многослойные) могут иметь как металлическую, так и полупроводниковую проводимость. С другой стороны, сопротивление индивидуальных нанотрубок оказывается значительно ниже, чем подводящих дорожек и непосредственных контактных переходов. В 2001 г. удалось провести измерения на многослойных трубках диаметром 8,6 нм, которые показали, что нанотрубки с минимальным $\rho = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см могут пропускать чудовищную плотность тока $\approx 1,8 \cdot 10^{10}$ А/см². При температуре 250°C такой ток сохранялся в течение двух недель (334 ч) без какой-либо деградации трубки за счет электромиграции. В опытах использовались вольфрамовые контакты, нанесенные электронно-лучевым способом, поперечное сечение которых было на два порядка больше, чем у трубок.

Следует напомнить, что проводники из высокопроводящих чистых металлов (Au, Ag, Cu) при пропускании электрического тока плотностью уже 10^6 А/см² разрушаются из-за джоулева нагрева и электромиграции атомов. Таким образом, проводящие нанотрубки в качестве проводников в нанoeлектронике позволят подводить токи огромной плотности — на три-четыре порядка больше, чем обычные проводники, не нагреваясь при этом.

Учитывая, что прочность на разрыв УНТ примерно в 100 раз превышает прочность стали, а их плотность составляет 1/6 от плотности стали, углеродные нанотрубки являются наиболее прочным веществом из всех известных на сегодняшний день. Они обладают максимальным отношением прочности к плотности, т. е. обеспечивают максимальную прочность при заданной массе. Поэтому дальнейшие перспективы их практического применения зависят лишь от технологической возможности получать более длинные углеродные нановолокна, сплести или перекручивать их для изготовления канатов и создавать композитные материалы на этой основе. В последнем случае основная проблема сводится к достижению максимально большей передачи нагрузок на границах раздела армирующего материала (нанотрубок) и наполнителя (матрицы), что может быть обеспечено, например, введением функциональных групп в состав адгезивных агентов композита.

Это может позволить осуществить такие фантастические проекты, как создание космической башни или лифта с канатом протяженностью около 100 тыс. км. Лифт может быть смонтирован на экваторе планеты, а его натяжение должна обеспечивать центробежная сила вращения Земли при воздействии на «хвост» каната, простирающийся за границу геостационарной орбиты

(> 36 тыс. км). Такой лифт позволит не только выводить на орбиту требуемые грузы или геостационарные и другие спутники, но и выбрасывать в космос с орбиты (подобно гигантской праще) автоматические станции к другим планетам или даже иным звездным системам.

Если к противоположным концам НТ подвести полярные заряды, она излучает свет с длиной волны 15 мкм — такой же, что и в современных оптоволоконных приборах. Таким образом, светоизлучающие УНТ могут стать базовым элементом при построении оптоэлектронных схем на одном чипе.

На основе многослойных УНТ создан наномотор. Наибольший габарит этого устройства — 500 нм, длина ротора — 100–300 нм, а НТ, выполняющей роль оси, — 5–10 нм.

Углеродная нанотрубка очень упруга при изгибе. Она гнется (до определенного угла, см. рис. 1.30), но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру и не рвутся.

Внедрение атомов замещения в структуру углеродной нанотрубки (допирование) оказывает сильное влияние на ее электронные свойства. Известно, что допирование является одним из наиболее действенных способов изменения электронных свойств молекулярных систем. Выбирая допанты особым образом, можно варьировать характеристики соответствующих наноструктур в широких пределах: от диэлектрических до металлических. Учеными было проанализировано влияние отдельных атомов бора, азота и фосфора, а также их пар В/Н, В/Р на устойчивость и электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок типа «зигзаг» (см. рис. 1.27).

Исследователи с помощью теории функционала плотности (программа DMol3) рассчитали весь спектр электронных характеристик, включая зонную структуру, как чистого, так и замещенных образцов. В результате было показано, что постепенное увеличение концентрации допантов приводит к уменьшению, а впоследствии и к полному исчезновению энергетической щели. Таким образом, изначально полупроводниковая нанотрубка начинает проявлять металлические свойства. При этом авторы отмечают, что термодинамическая устойчивость допированных нанотрубок заметно выше, чем незамещенных образцов. Еще одной интересной особенностью является схожесть электронного строения нанотрубок, допированных отдельными атомами бора или азота, с аналогами, допированными атомными комплексами с преимущественным содержанием того или другого элемента. В конечном итоге полученные авторами результаты в очередной раз подтверждают, что допирование является эффективным инструментом настройки электронных свойств наноструктур с привлекательными перспективами применения, например, в наноэлектронных устройствах.

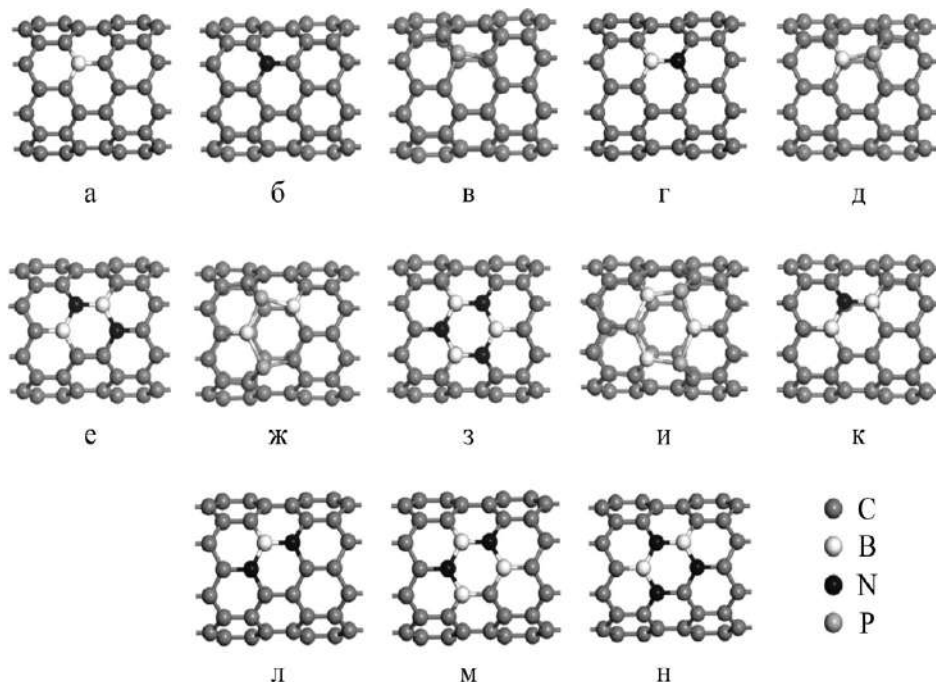


Рис. 1.38

Влияние атомов замещения на электронные свойства углеродных нанотрубок:

а–в — фрагменты углеродных нанотрубок, допированных атомами бора, азота и фосфора, соответственно; *г–и* — фрагменты углеродных нанотрубок, допированных парами В/Н и В/Р в различной концентрации; *к–н* — возможные расположения различных атомных комплексов с преимущественным содержанием бора или азота на поверхности углеродной нанотрубки.

Сравнительные характеристики фуллеренов и нанотрубок представлены ниже.

Фуллерены

Индивидуальные молекулы
Растворимы ограниченно
Внутренняя полость эллипсоидальная
Способны к необратимому введению атомов во внутреннюю полость молекулы

Нанотрубки

Полимеры
Нерастворимы
Внутренняя полость цилиндрическая
Способны к обратимому введению атомов и молекул во внутреннюю полость труб

1.2.7. Прочие формы углерода и гипотетические структуры

В настоящее время показано, что элементарный углерод способен образовывать сложные вогнутые поверхности, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников. Пятиугольники формируют 30° -ное положительное искривление плоскости шестиугольников (купол), семиугольники — -30° -ное отрицательное искривление плоскости (внутренняя сторона «бублика»), а восьмиугольник — -60° -ное отрицательное искривление плоскости (тоже внутренняя сторона «бублика»). Начиная с 1980-х гг. были открыты многочисленные формы элементарного углерода — фуллерены и нанотрубки, ги-

гантские фуллерены и луковичные структуры, тороидальные и спиральные формы углерода. На снимках, получаемых в электронном микроскопе, наблюдаются практически любые структуры — от сфер до смятых графитовых листов. Фактически углерод способен формировать любые замкнутые поверхностные структуры, состоящие из пяти-, шести-, семи- и восьмиугольников, которые только можно себе представить, с массами, кратными 20 весам атома углерода (самый низший фуллерен C_{20} — правильный додекаэдр, состоящий из 12 пятиугольников), и вплоть до десятков и сотен тысяч углеродных единиц.

Луковичные углеродные структуры (многослойные фуллерены, гиперфуллерены) образованы вложенными друг в друга фуллеренами (рис. 1.39, 1.40) и могут содержать более 10 концентрических слоев. Их форма часто отличается от правильной шарообразной и является переходной к многослойным полиэдрическим наночастицам. Эти частицы (рис. 1.40) могут иметь в сечении строение, близкое к треугольнику или шестиугольнику со сглаженными углами, величина которых близка к 60° . У некоторых структур такие углы составляют около 120° . Межслоевое расстояние в луковичных и полиэдрических структурах близко к межслоевому расстоянию в графите или несколько превышает его. Встречаются полиэдрические наночастицы, содержащие во внутренней полости другие вещества — металлы, карбиды и др.

На рисунке 1.40 показаны наноконусы (нановоронки, нанорожки) — конические или цилиндрические частицы, образованные свернутыми графеновыми листками, обычно бесшовными. При этом наиболее устойчивые структуры образуются, когда пятиугольники не сочленяются друг с другом и разделены один от другого не более чем одним шестиугольником, т. е. действует правило изолированных пятиугольников. Угол в вершине конуса α в этих случаях определяется числом топологических дефектов — пятиугольных циклов, сосредоточенных в вершине n (рис. 1.38):

$$\sin(\alpha/2) = 1 - (n/6).$$

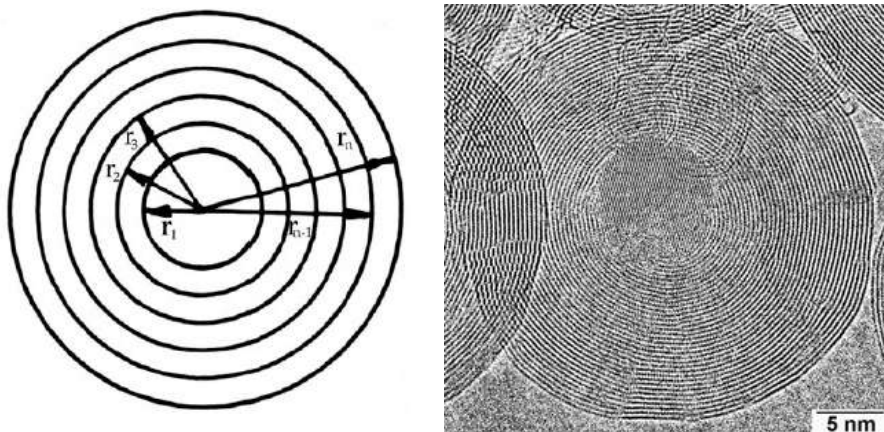


Рис. 1.39

Лукоподобный углерод

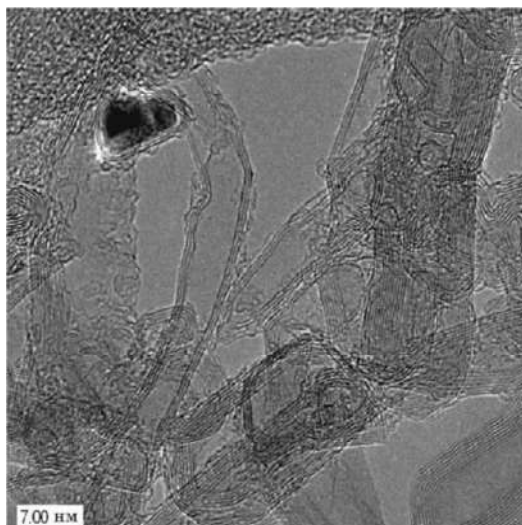


Рис. 1.40

Многослойные полиэдрические частицы. Синтезированы в РХТУ им. Д. И. Менделеева (Д. А. Гришин, Ю. В. Гаврилов), изображения получены в Государственном техническом университете Финляндии (А. Г. Насибулин, Х. Джиан, Э. И. Кауппинен)

Один внедренный в графеновую сетку пятиугольник соответствует углу $112,9^\circ$ (рис. 1.41), два — $83,6^\circ$, три — $60,0^\circ$, четыре — $38,9^\circ$, пять — $19,2^\circ$. Внедрение шести пятиугольников соответствует значению $\sin(\alpha/2) = 1$ и $\alpha = 0$, т. е. формированию трубки. Наноконусы могут быть многослойными и иметь структуру «бумажного кулчка», а при нарушении правила изолированных пятиугольников имеют отличные от приведенных выше значения угла конусности.

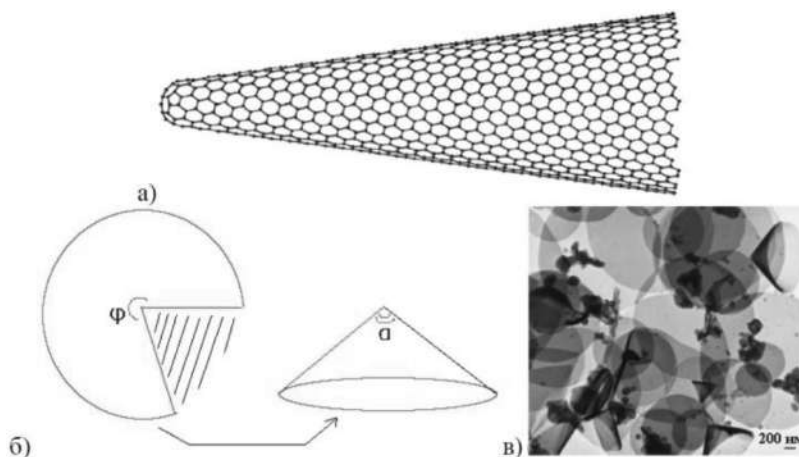


Рис. 1.41

Модель углеродного наноконуса (а), развёртка конуса и сам конус (б), ПЭМ-изображение углеродных кругов и наноконусов (в):

ϕ — угол развёртки; α — угол раствора (угол между двумя противоположными образующими (угол при вершине конуса)).

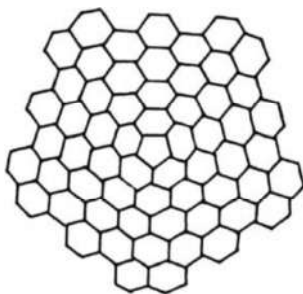


Рис. 1.42

Схематическое изображение строения наноконуса с одним пятиугольником, внедренным в графеновую сетку

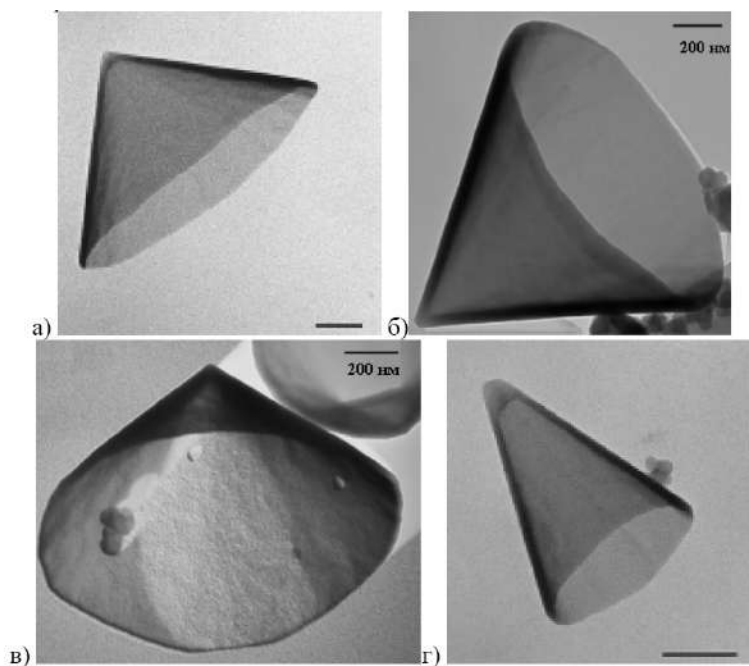


Рис. 1.43

Различные ПЭМ-изображения наноконусов

Углеродные нановолокна (УНВ) относятся к нитевидным наночастицам, но отличаются от многослойных нанотрубок отсутствием протяженной внутренней полости. В научной литературе нет единого определения УНВ. Одни авторы относят все УНВ к многослойным УНТ, другие считают критерием принадлежности к УНВ коническое расположение графенов в стенках УНТ, третьи и четвертые полагают, что УНВ — это многослойные УНТ диаметром более 20 или 50 нм. Встречается определение УНВ как сильно дефектных многослойных УНТ. Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой углеродные цилиндрические наноструктуры, образованные сложенными стопкой слоями графена в виде конусов, «чашек» или пластин. УНВ весьма разнообразны по структуре и морфологии, многие из них содержат графеновые

плоскости, но в них, в отличие от нанотрубок, атомные слои могут располагаться под углом к оси волокна. Однако и здесь в большинстве случаев эти слои представляют собой атомные сетки из сочленённых шестиугольников. На рисунке 1.44 показаны только некоторые возможные конструкции расположения графеновых слоёв в многослойных УНТ и УНВ. Благодаря исключительным свойствам УНВ и их низкой стоимости, они в настоящее время все чаще используются в различных материалах, например таких, как композиты, из которых делают кузова спортивных болидов и корпуса самолётов, ветряные турбины, высококачественное спортивное оборудование: рамы велосипедов, рукоятки теннисных ракеток и многое другое.

Астралены — фуллероидные соединения, представляющие собой многослойные полиэдральные структуры из атомов углерода размером 80×150 нм (рис. 1.45). Решётка — многослойный полиэдр, содержащий на поверхности 20–50 одномерных листов из атомов углерода.

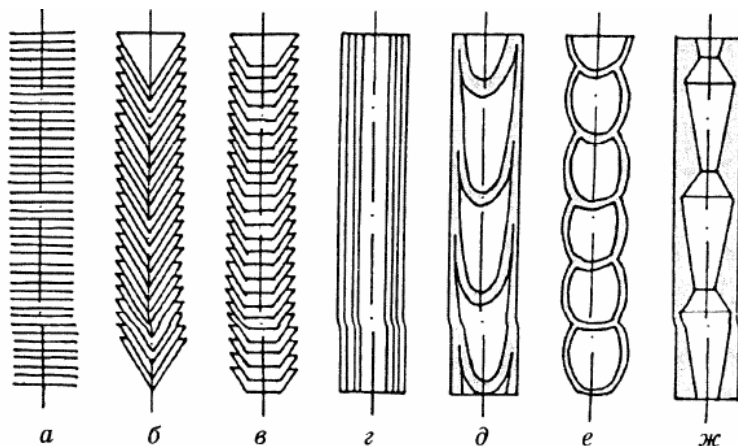


Рис. 1.44

Морфологические разновидности МУНТ и УНВ:

а — нановолокно «столбик монет»; *б* — нановолокно «ёлочная структура» (стопка конусов, «рыбья кость»); *в* — нанотрубка «стопка чашек» («ламповые абажуры»); *г* — нанотрубка «русская матрёшка»; *д* — бамбукообразное нановолокно; *е* — нановолокно со сферическими секциями; *ж* — нановолокно с полиэдрическими секциями.



Рис. 1.45

Астралены — многослойные фуллероидные наночастицы

Астралены рассматриваются как перспективный наноматериал для добавления в сплавы и применения в оптике. Основные области применения — в качестве добавки-модификатора для полимерных и неорганических композиционных материалов, а также композиционных сплавов; антифрикционных добавок к конструкционным материалам и смазкам; элементов холодных катодов и элементов нелинейно-оптических систем, в том числе широкополосных ограничителей лазерного излучения, а также компонентов фотохимических генераторов синглетного кислорода. В частности, астралены добавляют (0,0001–0,001%) в бетон в качестве наномодификатора.

Нанопена по структуре представляет собой решетчатую сеть из углеродных нанотрубок и кластеров, впервые была получена в 1997 г. Нанопена является одним из самых легких твердых веществ (плотность 2 мг/см³). По электромагнитным свойствам относится к полупроводникам и парамагнетикам, имеет широкие возможности применения в медицине.



Рис. 1.46

*Углеродная нанопена
под электронным микроскопом*

Практический интерес имеют еще два углеродных материала, используемых в технике, — стеклоуглерод и алмазоподобный углерод.

Стеклоуглерод — твердый продукт пиролиза и карбонизации полимерных предшественников в особых условиях — впервые был получен в начале 1960-х гг. и состоит из углерода и небольшой примеси углеводородов. По внешнему виду напоминает черное стекло. Предполагается, что структура стеклоуглерода напоминает сажу из электродуговых генераторов фуллеренов, но с меньшим числом графеновых слоев и состоит из хаотично переплетенных графеновых лент. Он не подвергается графитизации (графитации) до 3000°C, содержит sp^2 - и sp^3 -связи, химически весьма устойчив, легко полируется, может быть получен в виде пластин, стержней, трубок, чаш и др. (рис. 1.47). По своим свойствам стеклоуглерод изотропный, газонепроницаемый, твердый материал, сочетающий свойства графита и стекла. Основными отличительными чертами стеклоуглерода являются высокая механическая прочность, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость. Обладает такими свойствами как электропроводность (свойство графита), высокая твердость (свойство стекла), является химически нейтральным и устойчивым к коррозии и воздействию кислот,

щелочей, растворителей. Благодаря уникальным свойствам ассортимент изделий из стеклоуглерода и область его применения быстро расширяются.

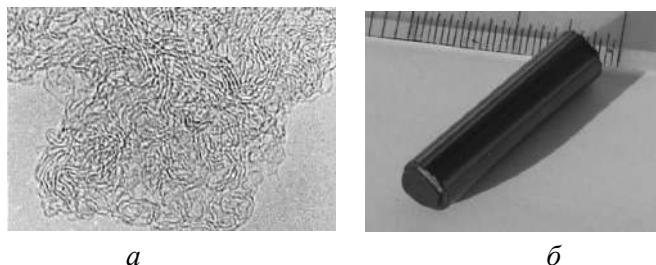


Рис. 1.47

Изображение трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) стеклоуглерода (SIGRADUR® K) (а) и стержень стеклоуглерода (б)

Алмазоподобный углерод — метастабильный аморфный материал, получаемый в виде пленок быстрым закаливанием продуктов разложения углеводородов. Может быть полностью аморфным или содержать кристаллиты алмаза и обладать очень высокой твердостью, превышающей твердость кубического нитрида бора. Разложение углеводородов (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6) проводят в плазме или под действием ионных пучков. Метод синтеза предполагает наличие в нем больших количеств связанного водорода (более 25 ат.%), поэтому упрощенную формулу записывают в виде a-C:H .

Стеклоуглерод, алмазоподобный углерод и аморфный углерод являются формами со смешанным ближним порядком и состоят из более или менее случайно организованных атомов углерода различной гибридизации. К этой же группе также могут быть отнесены многочисленные гипотетические структуры (рис. 1.48): «графины», некоторые полициклические модификации в виде трехмерных углеродных сеток, «металлический углерод» и сходные с ними структуры на основе алленовых ($=C=C=$) или диацетиленовых ($-C\equiv C-C\equiv C-$) фрагментов, которые расположены между ортогональными полиеновыми или полидиацетиленовыми цепочками. «Супералмаз» и слоисто-цепочечный углерод (т. е. гибридные карбино-алмазные структуры, в сущности представляющие собой частный случай одномерного «супералмаза»), тоже относятся к смешанным формам углерода.

Углеродные формы в виде напряженных полициклических сеток с высокой степенью конденсации представляют собой «графины», плоские многослойные структуры. Теоретически допустимо существование таких структур — шестиугольных циклов, сочлененных линейными карбиновыми цепочками. Они получаются, если одну треть углерод-углеродных связей в шестичленных циклах графита заменить *sp*-гибридизованными ацетиленовыми (—СС—) фрагментами. Плоские слои «графина» связаны между собой, как и в графите, ван-дерваальсовыми взаимодействиями. В отличие от этого, гипотетические карбино-графитовые гибридные формы, приписываемые к так называемому слоисто-цепочечному углероду, построены из высоконапряженных графитовых слоев, которые частично соединены короткими углеродными цепочками в направлении кристаллографической оси. Некоторые гипотетические формы в виде по-

лициклических углеродных сеток могут быть тоже приписаны к промежуточным при условии, что они содержат напряженные циклы (рис. 1.49).

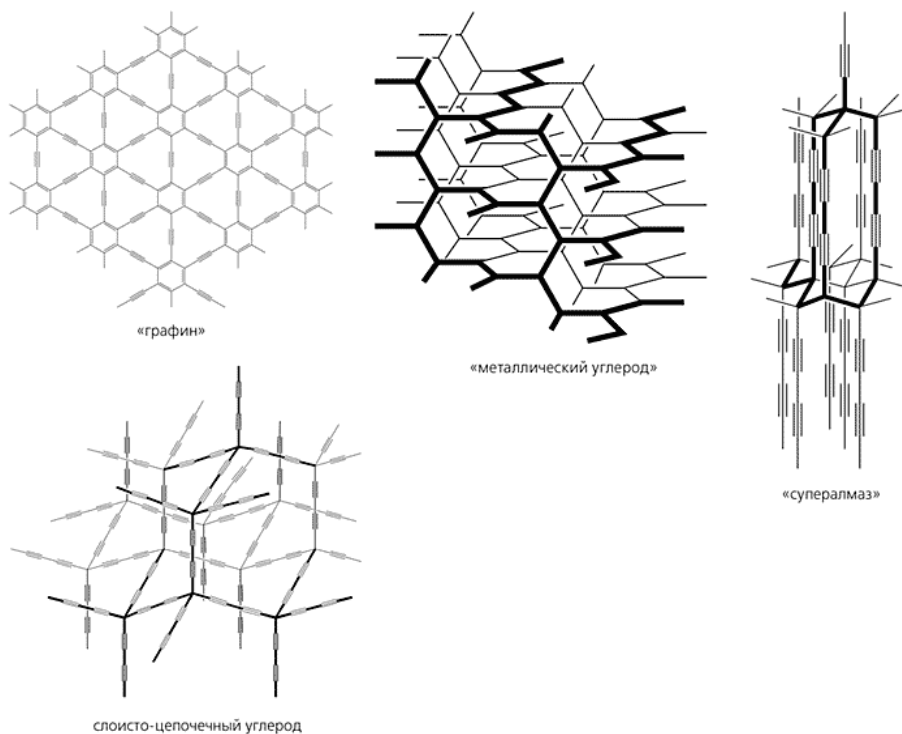


Рис. 1.48

Смешанные гипотетические формы: плоскостной «графин», трехмерная сетка «металлического углерода», «супералмаз» и карбино-алмазный гибрид (слоисто-цепочечный углерод)

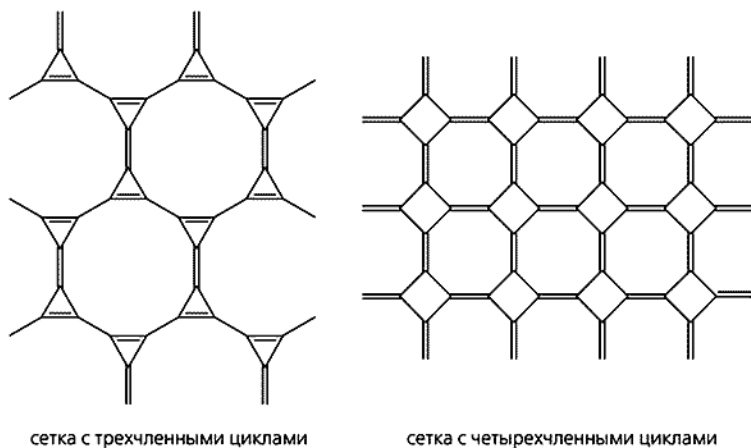


Рис. 1.49

Гипотетические формы в виде полициклических сеток с напряженными трех- и четырехчленными циклами

Из гипотетических форм стоит также упомянуть еще карбино(полиино)-алмаз. Предполагают, что он соответствует упомянутому одномерному «супералмазу» (см. рис. 1.49): состоит из складчатых алмазоподобных слоев, в которых конденсированные углеродные циклы имеют конформацию кресла и регулярно связаны друг с другом короткими углеродными цепочками sp -типа, перпендикулярными этим слоям. Такие структуры были предложены в качестве переходных фаз при превращении графита в алмаз под действием ударной волны. Наконец, возможно также существование трехмерной «супералмазной» решетки, в которой все sp^3 -атомы алмазной структуры соединены между собой диацетиленовыми фрагментами.

Металлический углерод представляет собой углеродное вещество, содержащее металлические области в алмазе под огромным давлением.

Помимо таких аллотропных форм углерода, как алмаз и лонсдейлит с sp^3 -гибридизацией, обнаружена еще одна sp^3 -форма, названная «суперкубан» (также в литературе встречается название «призман»), или C_8 . По плотности она превосходит даже алмаз. Изначально рассчитанные длины связей в кубах (1.42 \AA) и между ними (1.23 \AA) оказались слишком короткими для алмазной sp^3 -гибридизации. Чтобы объяснить столь плотную упаковку атомов, была предложена альтернативная структура, аналогичная высокобарической форме кремния (g-Si). Длины связей в кубах такой структуры составляют 1.54 \AA , а шестичленные углеродные циклы находятся в скрученной конформации, которая напоминает ванну.

Чаоит — минерал, сформировавшийся под воздействием ударов метеоритов. Он описывается как несколько более твердый, чем графит, с отблеском от серого до белого цвета. Чаоит — экзотический минерал, его находки единичны, поэтому он относится к гипотетическим формам углерода.

Также к гипотетическим формам углерода относится гексагонит — 12-атомные кольца атомов углерода и диуглерод C_2 — двухатомная нейтральная частица, образованная двумя атомами углерода и детектируемая спектрометрически в электрической дуге (вместе с некоторыми фуллеренами), в кометах и в синих языках пламени.

В современной литературе довольно широко обсуждается строение гипотетических углеродных шварцитов — веществ сложной структуры (гораздо более сложной, чем фуллерен). Они содержат семи- или восьмичленные углеродные циклы, которые должны быть менее напряженными и более устойчивыми, чем шестиугольные.

Интересно, что у графена есть углеродные собратья — пентаграфен и фаграфен. Первый из них состоит из немного искаженных пятиугольных секций и, в отличие от графена, плохо проводит электрический ток. Фаграфен состоит из пяти-, шести- и семиугольных секций. Если свойства графена одинаковы во всех направлениях, то фаграфен будет обладать выраженной анизотропией свойств. Оба этих материала были предсказаны теоретически, но в реальности пока не существуют.

Аналогичная плоская структура сетки сохраняется, если шестиугольные циклы графенов заменить на пяти- и семиугольные, но так, чтобы каждые два

сочлененных семиугольника соседствовали с двумя пятиугольниками, разделяя пятиугольники, а каждый пятиугольник был окружен шестью семиугольниками. Такая сетка названа пентагептитом.

Хэкелитовая сетка строится так, что содержит пяти-, шести- и семичленные циклы. Она может содержать повторяющиеся сочетания из трех семиугольников в окружении чередующихся пяти- и шестиугольников, или пяти- и семиугольники, связанные шестиугольниками.

1.3. Неуглеродные наноструктуры

Свойством сворачивания в замкнутые кластеры и нанотрубки обладает не только графит, но и все другие слоистые соединения. К таким нанотрубкам относятся легированные углеродные нанотрубки типа C_2BN , C_3B , C_3N_4 , а также нанотрубки, инкапсулированные металлами, карбидами B_4C , $FeCl_3$ и другими соединениями.

Для производства легированных нанотрубок была использована стратегия и методы, аналогичные применяемым в производстве углеродных нанотрубок, два из которых представлены на рисунке 1.50. Общей чертой этих методов является испарение слоистых материалов, за которым следует осаждение атомов, молекул и кластеров пара на охлаждаемой подложке, ультразвуковой размол осажденной сажи в растворителе (метаноле, толуоле), экстракция наночастиц из капель суспензии. Отличительной чертой всех методов является способ испарения, а именно: дуговой процесс, лазерная абляция — испарение, индукционный нагрев, облучение электронным пучком и др.

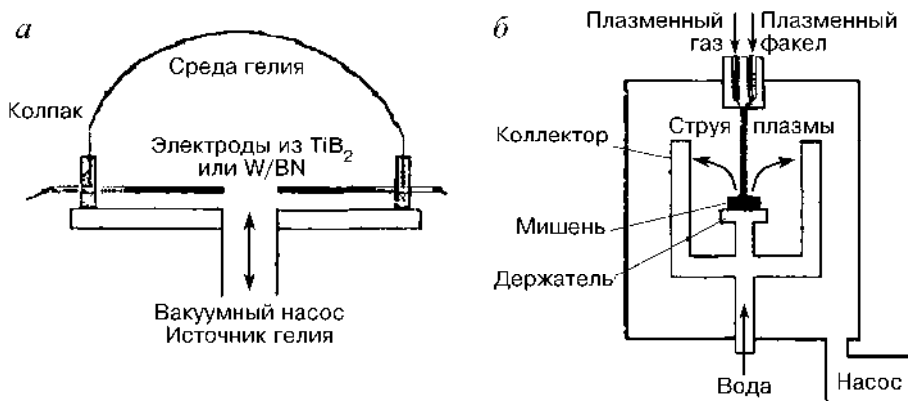


Рис. 1.50

Методы производства неуглеродных нанотрубок:

а — дуговой разряд; б — испарение плазмой.

Ученые компании *NanoMaterials Ltd.* (Израиль) обнаружили, что неорганические нанотрубки, входящие в состав сверхпрочных композитных пластмасс, в отличие от УНТ, имеют другие уникальные свойства и перспективные области применения. Сообщается о более чем 50 различных разновидностях неорганических нанотрубок с составом, охватывающим почти всю Периодиче-

скую систему элементов. Нанотрубки могут быть синтезированы из оксидов и галогенидов переходных металлов, содержать примесные металлы, металлические включения, а также иметь кремниевую или борную основу. Богатство неорганических систем и их химическое разнообразие очень важно, особенно в материалах, используемых при высоких нагрузках, температурах или давлении. Некоторые прикладные области, в которых возможно использование преимуществ уникальных свойств неорганических нанотрубок, — это спортивные товары с высокими эксплуатационными показателями, пуленепробиваемые изделия, специальные химические датчики, интеллектуальные стекла, фотоэлементы и аккумуляторные батареи.

Недавно ученым удалось синтезировать нанотрубки нитрида бора, а также некоторых металлов, например золота (рис. 1.51). По прочности они существенно уступают углеродным, но благодаря гораздо большему диаметру способны включать в себя даже сравнительно крупные молекулы. Для получения нанотрубок золота нагревание не требуется — все операции проводят при комнатной температуре. Через колонку, заполненную пористым оксидом алюминия, пропускают коллоидный раствор золота с размером частиц 14 нм. При этом кластеры золота застревают в порах, имеющихся в структуре оксида алюминия, объединяясь друг с другом в нанотрубки. Чтобы освободить образовавшиеся нанотрубки от оксида алюминия, порошок обрабатывают кислотой — оксид алюминия растворяется, а на дне сосуда оседают нанотрубки золота, на микрофотографии напоминающие водоросли.

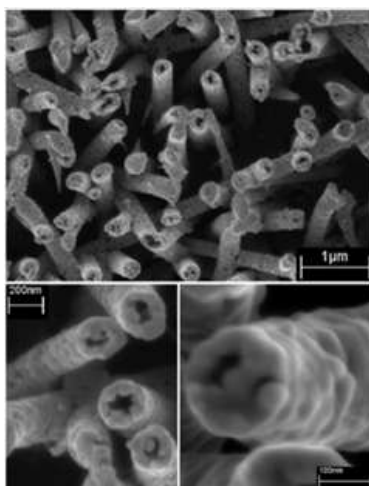


Рис. 1.51

Микрофотографии золотых нанотрубок

Примером одномерных нанообъектов служат **нанонити**, или **нанопроволоки** — так называют протяженные наноструктуры с сечением менее 10 нм. При таком порядке величин объект начинает проявлять особые квантовые свойства. Сравним нанопроволоку из меди длиной 10 см и диаметром 3,6 нм с такой же проволокой, но диаметром 0,5 мм. Размеры обычной проволоки во много раз больше расстояний между атомами, поэтому электроны свободно пе-

ремещаются во всех направлениях. В нанопроволоке электроны способны свободно двигаться лишь в одном направлении — вдоль проволоки, но не поперек, так как ее диаметр всего лишь в несколько раз превышает расстояние между атомами. Физики говорят, что в нанопроволоке электроны в поперечных направлениях локализованы, а в продольном — делокализованы.

Известны нанопроволоки металлов (никеля, золота, меди) и полупроводников (кремния), диэлектриков (оксида кремния). При медленном взаимодействии паров кремния с кислородом в особых условиях удастся получить нанопроволоки оксида кремния, на которых, как на веточках, висят шаровидные образования из кремнезема, напоминающие ягоды вишни. Размер такой «ягоды» составляет всего 20 микрон (мкм). Несколько особняком стоят молекулярные нанопроволоки, примером которых служит молекула ДНК — хранитель наследственной информации. Небольшое количество неорганических молекулярных нанопроволок представляют собой сульфиды или селениды молибдена. Фрагмент структуры одного из этих соединений приведен на рисунке 1.52. Благодаря наличию *d*-электронов в атомах молибдена и перекрыванию частично заполненных *d*-орбиталей это вещество проводит электрический ток.

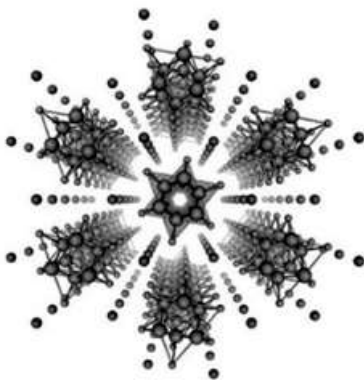


Рис. 1.52

*Структура нанопроволоки селенида молибдена,
состоящей из семи слабо взаимодействующих
молекулярных цепочек*

Исследования нанопроволок пока ведутся на лабораторном уровне. Однако уже сейчас ясно, что они будут востребованы при создании компьютеров новых поколений. Полупроводниковые нанопроволоки подобно обычным полупроводникам могут быть допированы по *p*- или *n*-типу. Уже сейчас на основе нанопроволок созданы *p*–*n*-переходы с необычайно малым размером. Так постепенно создаются основы для развития наноэлектроники.

Высокая прочность нановолокон делает возможным армирование ими различных материалов, в том числе полимеров, с целью увеличения их жесткости. А замена традиционного угольного анода в литий-ионных батареях стальным анодом, покрытым нанонитями кремния, позволила на порядок увеличить емкость этого источника тока.

Примером двумерных нанобъектов служат **нанопленки**. Благодаря очень малой толщине (всего в одну или две молекулы) они пропускают свет и незаметны для глаза. Полимерные нанопокрyтия из полистирола и других полимеров надежно защищают многие предметы, используемые в быту, — экраны компьютеров, окошки сотовых телефонов, линзы очков.

Одиночные нанокристаллы полупроводников (например, сульфида цинка ZnS или селенида кадмия CdSe) размером до 10–50 нм называют **квантовыми точками**. Их считают нуль-мерными нанобъектами. Такие нанобъекты содержат от ста до ста тысяч атомов. При облучении квантового полупроводника возникает пара «электрон — дырка» (экситон), движение которой в квантовой точке ограничено по всем направлениям. Благодаря этому энергетические уровни экситона дискретны. Переходя из возбужденного состояния в основное, квантовая точка испускает свет, причем длина волны зависит от размера точки. Эту способность используют для разработки лазеров и дисплеев нового поколения. Квантовые точки можно использовать и в качестве биологических меток (маркеров), соединяя их с определенными белками. Кадмий довольно токсичен, поэтому при производстве квантовых точек на основе селенида кадмия их покрывают защитной оболочкой сульфида цинка. А для получения водорастворимых квантовых точек, что необходимо для биологических приложений, цинк соединяют с органическими лигандами небольшого размера.

Список литературы

1. Андреевский, Р. А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46, № 5. — С. 50–56.
2. Андреевский, Р. А. Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. — 2001. — № 6. — С. 5–11.
3. Андреевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андреевский, А. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.
4. Бучаченко, А. Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, вып. 5. — С. 419–437.
5. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику. — М. : Машиностроение, 2007. — 496 с.
6. Гуляев, А. П. Металловедение : учебник. — М. : Металлургия, 1986. — 544 с.
7. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М. : Физматлит, 2007. — 414 с.
8. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. — М. : БИНОМ, 2006. — 293 с.
9. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию : пер. с яп. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 134 с.
10. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М. А. Меретуков [и др.]. — М. : Руда и металлы, 2005. — 128 с.

11. Пул, Ч. мл. Нанотехнологии : пер. с англ. / Ч. Пул мл., Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2006. — 336 с.
12. Наноматериалы : учебное пособие / Д. И. Рыжонков [и др.]. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с.
13. Фуллерены / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский [и др.]. — М. : Экзамен, 2005. — 688 с.
14. Хартман, У. Очарование нанотехнологии : пер. с нем. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 173 с.
15. Gleiter, H. // Nanostruct. Materials. — 1992. — Vol. 1, № 1.
16. Харрис, П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / пер. с англ. под ред. Л. А. Чернозатонского. — М. : Техносфера, 2003. — 336 с.
17. High-Pressure Synthesis of carbon Nanostructured Superhard Materials / V. D. Blank, S. G. Buga, V. A. Popov [et al.] // Molecular buildings Blocks for Nanotechnology. — 2006. — P. 394–419.
18. Blank, V. D., Buga, S. G., Sudqvist, B. // Carbon. — 1998. — Vol. 36. — P. 319.
19. Bussman, H.-G., Ginter, B., Meyer, U. // Nanostr. Mater. — 1999. — № 12. — P. 531–534.
20. Farhat, S. Review of the Arc Process Modelling and Nanotube Production / S. Farhat, C. D. Scott // Journal of Nanoscience and Nanotechnologie. — 2006. — Vol. 6, № 5. — P. 1189–1210.
21. Kratschmer, W., Lamb, L., Fostiropoulos, K. [et. al.] // Nature. — 1990. — Vol. 347, № 6291. — P. 354–358.
22. Misewich, J., Martel, R., Avouris, P. [et al.] // Science. — 2003. — Vol. 300. — P. 783–786.
23. Ye, J. [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2016. — Vol. 95, № 646.
24. Хайманн, Р. Б. Аллотропия углерода / Р. Б. Хайманн, С. Е. Евсюков // Природа. — 2003. — № 8.
25. Мельниченко, В. М. Слоистая структура алмаза / В. М. Мельниченко, Ю. Н. Никулин, А. М. Сладков // Природа. — 1984. — № 7. — С. 22–30.
26. Кулакова, И. Карбин — третья аллотропная модификация углерода: открытие и свойства // Химия. — 2007. — № 13 (731).
27. Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие. — М. : Логос, 2006. — 376 с.

Глава 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

2.1. Общая классификация методов

Термодинамика и кинетика физических процессов в конечном счете определяются реальной атомной структурой и составом малых частиц, поэтому прямые измерения параметров атомной структуры и электронных характеристик с учетом возможной неоднородности этих параметров по объему частицы дают более детальную информацию, чем традиционные измерения удельной поверхности, и позволяют аттестовать ультрадисперсные частицы по признакам, важным именно для того или иного конкретного приложения. Ультрадисперсные порошки, имеющие идентичные средние размеры, могут качественно различаться в отношении каталитических, адсорбционных, сорбционных и других физико-химических и физических свойств, поэтому для детальной аттестации ультрадисперсных порошков разрабатывают новые методики, основанные на комплексном использовании дифракционных, спектроскопических и резонансных методов.

В настоящее время наноструктурированные материалы исследуют с помощью дифракционных (рентгеноструктурный, нейтроноструктурный, электронографический); спектроскопических (оже-электронная спектроскопия, электронная спектроскопия с рентгеновским возбуждением, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов); резонансных (электронный парамагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма-резонанс) методов.

С помощью этих методов возможно определять степень структурного несовершенства частиц в результате измерения среднеквадратичных статистических и динамических смещений атомов и температурной зависимости этих смещений; выявлять наличие поверхностных соединений, связанных с условиями получения и хранения порошков; изучать параметры распределения электронной плотности и смещений энергетических состояний электронов в малых частицах по сравнению с их значениями в массивных монокристаллах и т. п.

Идеальный метод анализа ультрадисперсных частиц должен обеспечивать

- варьирование глубины анализа от одного до нескольких межатомных расстояний;
- идентификацию химических элементов, изотопов, химических соединений;
- высокую чувствительность;
- высокую разрешающую способность;
- одинаковую чувствительность ко всем изучаемым элементам;
- возможность использования метода для поверхностей различных типов;
- сведение к минимуму возмущения структуры и состава поверхности при анализе.

Однако к настоящему моменту не существует метода, который удовлетворял бы всем перечисленным требованиям. К наиболее удовлетворительным методам анализа поверхности частиц относят масс-спектрометрию вторичной ионной эмиссии, оже-электронную спектроскопию и фотоэлектронную спектроскопию. Физическими процессами возбуждения, используемыми при анализе ультрадисперсных частиц, являются облучение образца γ -квантами, электронная бомбардировка, бомбардировка ионами, бомбардировка нейтральными частицами, наложение электрического поля, подведение тепловой энергии.

подавляющее большинство методов исследования микроструктуры относится к активным, т. е. использует информацию, полученную в результате взаимодействия некоторого внешнего излучения или воздействия с образцом.

Задача любой микроскопии — дать наблюдателю увеличенное изображение мелких объектов с необходимым числом деталей (разрешением), используя различия тех или иных физических характеристик этих деталей. Так, оптические микроскопы используют световой пучок и различия в коэффициентах поглощения, отражения или преломления между отдельными областями объекта.

Разрешающая способность оптических микроскопов, в соответствии с основным правилом оптической техники Рэлея, определяется длиной волны света, используемого для освещения. Поскольку самые короткие длины волн диапазона соответствуют примерно 400 нм, разрешающая способность оптических микроскопов принципиально ограничена половиной этой величины, т. е. составляет около 200 нм. Единственным выходом из возникшей ситуации стало создание приборов, в которых используются волновые излучения с меньшей длиной волны, т. е. излучения не световой природы.

Выше уже упоминалось, что в квантовой механике электрон может рассматриваться в качестве волны, на которую, в свою очередь, можно воздействовать электрическими или магнитными линзами (в полной аналогии с законами привычной геометрической оптики). На этом основан принцип действия электронных микроскопов, позволяющих значительно расширить возможности исследования вещества на микроскопическом уровне (за счет увеличения разрешающей способности на порядки). В электронном микроскопе вместо света используются сами электроны, представляющие собой в данной ситуации излучение со значительно более короткой длиной волны. В таких устройствах вместо стеклянных линз применяются электронные линзы. Электронные пучки не могут распространяться без рассеяния в газовых средах, поэтому внутри электронного микроскопа, вдоль всей траектории электронов, должен поддерживаться высокий вакуум.

Наблюдение ультрадисперсных частиц с помощью электронного микроскопа применяется в практике физических исследований уже достаточно давно. Изучение частиц размером более 1 нм не представляет затруднений для электронно-микроскопических исследований с применением обычной техники эксперимента при условии, что преодолены трудности подготовки образцов. Однако при наблюдении предельно малых частиц размером около 1 нм возникают трудности при обнаружении их на электронных микрофотографиях: изображения частиц, представляющих собой точечные объекты размером в несколько

нанометров, воспринимаются как собственная зернистость угольной пленки-подложки, препятствуя тем самым распознаванию тонких деталей изображения исследуемых частиц. Поскольку такого рода зернистость наблюдается почти для всех реальных аморфных структур, в практике электронно-микроскопических наблюдений ультрадисперсных частиц в качестве подложек используют аморфные пленки весьма малой толщины либо подложки кристаллического строения. Весьма важным фактором, влияющим на выбор параметров электронного пучка при наблюдениях, является прочность фиксации исследуемых частиц на подложках.

Прочная фиксация частиц на подложке необходима для устранения их миграционной подвижности, что особенно существенно для высокоразрешающей электронной микроскопии.

Характер изображения столь тонких объектов тесно связан с фазовым контрастом, существенно зависящим, в свою очередь, от расфокусировки, поэтому расшифровку изображений осуществляют, используя серию микрофотографий, полученных при различной дефокусировке.

При подготовке образцов для электронно-микроскопических исследований методом одновременного испарения и конденсации частиц исследуемого металла и материала подложки можно получить изображение единичных атомов в малых частицах. Трактовка электронно-микроскопических изображений пространственного расположения частиц размером менее 1 нм представляет известные трудности из-за перекрытия изображений атомов при проектировании их на экран микроскопа.

Электронные микроскопы разделяются на два больших класса по методике применения: просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) и сканирующие (СЭМ). Основное различие между ними заключается в том, что в ПЭМ электронный пучок пропускается через очень тонкие слои исследуемого вещества, с толщиной менее 1 мкм (как бы «просвечивая» эти слои насквозь), а в сканирующих микроскопах электронный пучок последовательно отражается от маленьких участков поверхности. Структура поверхности и ее характерные особенности могут быть определены при этом регистрацией отраженных электронов или вторичных электронов, возникающих при взаимодействии пучка с поверхностью.

2.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия реализуется с помощью просвечивающих электронных микроскопов (ПЭМ, рис. 2.1), в которых тонкопленочный объект просвечивается пучком электронов с ускоряющим напряжением 50–200 кВ. Электроны, отклоненные атомами объекта на малые углы и прошедшие сквозь него с небольшими энергетическими потерями, попадают в систему магнитных линз, которые формируют на люминесцентном экране (и на фотопленке) светлорельефное изображение внутренней структуры. Структура на светлорельефном изображении отображается на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) темными линиями и пятнами на светлом фоне. При этом

удается достичь разрешения порядка $0,1 \text{ нм}$, что соответствует увеличениям до $1,5 \cdot 10^6$ раз. Рассеянные электроны задерживаются диафрагмами, от диаметра которых в значительной степени зависит контраст изображения. При изучении сильно рассеивающих объектов более информативны темнопольные изображения. Темнопольное изображение формируется рассеянными электронами (основной пучок электронов при этом отклоняют или экранируют) и по сравнению со светловольным выглядит как негативное. Разрешение и информативность ПЭМ-изображений во многом определяются характеристиками объекта и способом его подготовки. При исследовании тонких пленок и срезов полимерных материалов контраст возрастает пропорционально их толщине, но одновременно снижается разрешение. Поэтому применяют очень тонкие (не более $0,01 \text{ мкм}$) пленки и срезы, повышая их контраст обработкой соединениями тяжелых металлов (Os, U, Pb и др.), которые избирательно взаимодействуют с компонентами микроструктуры (химическое контрастирование).

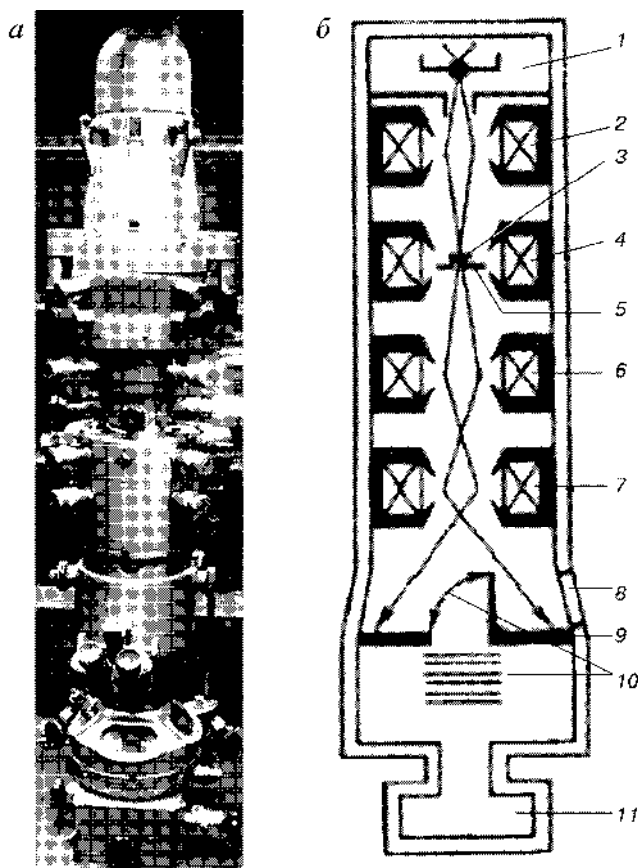


Рис. 2.1

Общий вид просвечивающего электронного микроскопа (а) и схема его устройства (б):

1 — электронная пушка; 2 — конденсор; 3 — образец; 4, 5 — объектив и его диафрагма; 6, 7 — промежуточная и проекционная линзы; 8 — смотровое окно; 9 — люминесцентный экран; 10 — фотокамера с затвором; 11 — вакуумная система.

Ультратонкие срезы полимерных материалов (10–100 нм) получают с помощью ультрамикротомов (специальных приборов), а пористые и волокнистые материалы предварительно пропитывают и заливают в эпоксидные компаунды. Металлы исследуют в виде получаемой химическим или ионным травлением ультратонкой фольги. Для изучения формы и размеров микрочастиц (микрорекристаллы, аэрозоли, макромолекулы) их наносят в виде суспензий либо аэрозолей на пленки-подложки из формвара (поливинилформаль) или аморфного углерода, проницаемые для электронного луча, и контрастируют методом оттенения или негативного контрастирования.

Для анализа металлической фольги, а также толстых (1–3 мкм) срезов других материалов используют высоко- и сверхвысоковольтные ПЭМ с ускоряющими напряжениями соответственно 200–300 и 1000–3000 кВ. Это позволяет снизить энергетические потери электронов при просвечивании образцов и получить четкие изображения, свободные от хроматической аберрации. Хроматическая аберрация приводит к ухудшению разрешения из-за снижения скорости электронов после просвечивания объекта и усиливается с увеличением толщины объекта и уменьшением ускоряющего напряжения. Структура гелей, суспензий, эмульсий с большим содержанием воды может быть исследована методами криорепликации: образцы подвергают сверхбыстрому замораживанию и помещают в вакуумную установку, где производится раскалывание объекта и осаждение на поверхность свежего скола пленки аморфного углерода и оттеняющего металла. Полученная реплика, повторяющая микрорельеф поверхности скола, анализируется в ПЭМ. Разработаны также методы, позволяющие делать ультратонкие срезы замороженных объектов и переносить их, не размораживая, в ПЭМ на криостол, сохраняющий температуру объекта в ходе наблюдения на уровне -150°C (криоультратомия и криомикроскопия).

ПЭМ обеспечивает также получение дифракционных картин (электронограмм), позволяющих судить о кристаллической структуре объектов и точно измерять параметры кристаллических решеток. В сочетании с непосредственными наблюдениями кристаллических решеток в высокоразрешающих ПЭМ данный метод — одно из основных средств исследования ультратонкой структуры твердого тела.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельного зерна в нанокристаллических материалах. В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентировке кристаллита. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200–400 кВ, имеют разрешение 0,15–0,19 нм, что позволяет наблюдать двухмерный контраст от нанокристаллита, находящегося в отражающем положении. Так, на рисунке 2.2 представлена микрофотография высокого разрешения пленки $\text{TiAl}_{0,3}\text{B}_{0,8}\text{N}_{1,2}$, показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны [001]. Значения углов между плоскостями и межплоскостных расстояний являются неопровержимыми доказательствами того, что наблюдаемый кристаллит имеет кубическую структуру.

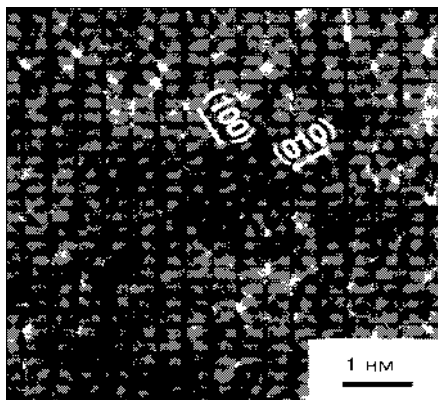


Рис. 2.2

Микрофотография высокого разрешения (вид сверху) пленки $TiAl_{0,3}B_{0,8}N_{1,2}$, показывающая отдельный кристаллит TiN размером 1,5 нм, ориентированный вдоль оси зоны $[001]$

Типичным примером наноструктурных материалов с линейным масштабом в несколько нанометров являются нанотрубки на основе нитрида бора, графита или других неорганических соединений. Средний размер внутреннего диаметра нанотрубок обычно составляет 1 нм. Метод ПЭМ ВР позволил установить форму, структуру, число атомных слоев в боковых стенках и дефектную структуру углеродных нанотрубок. В частности, было получено изображение высокого разрешения не только одностенных углеродных нанотрубок, но и границ раздела между нанотрубками и стержнями на основе SiC и карбидов переходных металлов.

В последние годы нанотрубки и фуллереноподобные структуры часто изготавливают не только из углерода, но и из других материалов. Детально описаны структуры нанотрубок на основе оксида ванадия и фуллеренов на основе MoS_2 . Был выявлен ряд специфических особенностей атомной структуры нанотрубок нитрида бора по сравнению с углеродными нанотрубками: преимущественно четное число трубчатых слоев, преимущественная ориентировка осей нанотрубок вдоль направления $[1010]$ (зигзагообразное расположение графитных плоскостей под углом 30°), сосуществование элементарных ячеек в гексагональной и ромбоэдрической конфигурации.

Наглядным примером возможностей ПЭМ ВР в нанотехнологических исследованиях служит детальное описание sp^2 -связанного нитрида бора (турбостратный BN). По аналогии с турбостратным углеродом этот термин впервые был введен для описания сильно разориентированной слоистой структуры BN, которая состоит из приблизительно параллельных гексагональных плоскостей, случайно повернутых относительно своей нормали. Было показано, что турбостратный BN состоит из тонких подслоев толщиной всего 0,5–3 нм (рис. 2.3), причем каждый подслой содержит тонкие пластины, толщина которых составляет всего три или четыре проекции базисной плоскости на плоскость $\langle 2110 \rangle$, имеющие либо гексагональную, либо ромбоэдрическую симметрию. Это соответствует всего 1 или $3/4$ элементарной ячейки гексагонального

или ромбоэдрического BN в направлении [0001]. Выполнение компьютерного моделирования является обязательной процедурой для интерпретации изображений высокого разрешения. Сначала предполагается некоторая микроструктура объекта, выполняется расчет изображения, полученный результат сравнивается с экспериментальной картиной. Начальная микроструктура объекта изменяется каждый раз до тех пор, пока расчетное изображение точно не совпадет с экспериментально наблюдаемым.



Рис. 2.3

Электронно-микроскопическое изображение: sp^2 -связанный BN состоит из тонких подслоев толщиной 0,5–3 нм, растущих параллельно поверхности подложки (стрелками показаны положения границ раздела подслоев)

Сложнее наблюдать кристаллиты размером 1 нм и менее в нетекстурированных материалах. На рисунке 2.4а представлена микрофотография высокого разрешения структуры пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$, которая, по данным темнопольного изображения, содержит нанокристаллиты с экстремально малым размером, не превышающим 1 нм. Видно, что структура данной пленки не является ни полностью кристаллической, ни аморфной. Хотя большая часть изображения имеет аморфноподобный контраст, можно четко различить упорядоченные области с параллельным контрастом (на рисунке показаны стрелками). Эти участки соответствуют вкраплениям кристаллической фазы размером менее 1 нм в аморфную матрицу. На рисунке 2.4б показан участок пленки $TiAl_{0,2}B_{0,7}N_{0,7}$ с упорядоченной структурой. Расстояние между проекциями атомных плоскостей составляет 0,33 нм, что является характеристикой базисных плоскостей гексагонального нитрида бора (h-BN), ориентированных перпендикулярно плоскости изображения. Виден также экстремально малый размер кристаллита, в котором укладываются всего три базисные плоскости, что соответствует одной элементарной ячейке h-BN.

Структура границ раздела довольно часто анализируется с помощью ПЭМ ВР. Ряд авторов полагают, что границы раздела в нанокристаллических материалах не являются неупорядоченными. В соответствии с экспериментальными данными, в сверхтвердых материалах нанокристаллиты размером менее 10 нм окружены тонким слоем аморфной фазы толщиной менее 1 нм. Однако было установлено, что границы раздела в пленках Ti–Si–C–N имеют как упорядоченные, так и неупорядоченные участки. В частности, на некоторых границах раздела отмечено хорошее сопряжение атомных плоскостей соседних зерен и отсутствие дислокаций несоответствия. Аналогичный результат был получен и в пленках Ti–Al–B–N.

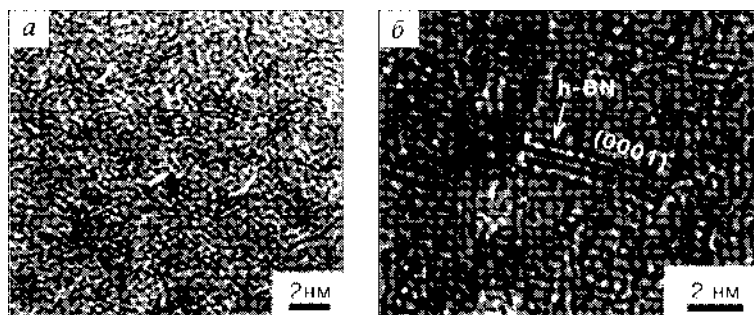


Рис. 2.4

Микрофотографии высокого разрешения (вид сверху) пленки $TiAl_{0.2}B_{0.7}N_{0.7}$:

а — структура наноразмерного масштаба, состоящая из кристаллических и аморфных участков размером несколько ангстрем (положения некоторых нанокристаллитов показаны стрелками); *б* — параллельный контраст от частицы размером 1 нм, соответствующий проекциям базисных плоскостей h-BN с межплоскостным расстоянием 0,33 нм на плоскость изображения 2 нм.

Для получения качественного изображения структуры границы раздела необходимо, чтобы смежные нанокристаллиты имели относительно крупный размер, сопоставимый с толщиной исследуемого участка материала (фольги). На рисунке 2.5 показаны два кристаллита TiN со средним диаметром 6 нм. Правое зерно ориентировано близко к оси зоны [001], и наблюдаемый полосчатый контраст в обоих зернах образован плоскостями {100}. Дополнительных межзеренных выделений или прослоек аморфной фазы по границе зерен обнаружено не было, хотя контраст изображения в правой части микрофотографии свидетельствует о наличии неупорядоченной структуры. Это согласуется с данными о том, что аморфная фаза преимущественно образуется в виде локализованных участков, а не в виде тонких аморфных прослоек по границам зерен. Пока остается открытым вопрос о структуре тройных стыков зерен в наноматериалах.

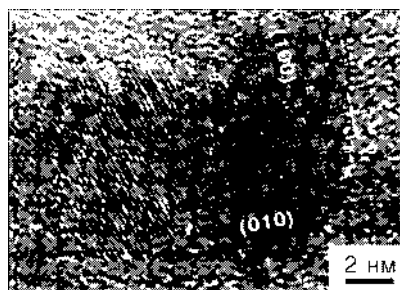


Рис. 2.5

Микрофотография высокого разрешения (вид сверху) пленки $TiAl_{0.3}B_{0.5}N_{1.9}$, показывающая структуру границы раздела между двумя кристаллитами TiN со средним диаметром 6 нм

ПЭМ ВР является идеальным инструментом для анализа дефектов. Так, при изучении структуры пленок Ti–B–N с помощью ПЭМ ВР отмечалось существование большого количества внутренних краевых дислокаций в кристаллитах размером 5–15 нм. При уменьшении наномасштаба дислокации внутри

нанокристаллитов, как правило, не наблюдаются, хотя на границах раздела часто присутствуют дислокации несоответствия, приводящие к появлению дальнедействующих полей упругих напряжений в наноматериалах.

К наноматериалам относятся не только материалы с малым размером зерен, но и многослойные покрытия с толщиной слоев от единиц до нескольких десятков нанометров. Многослойные покрытия являются новой категорией материалов, используемых для улучшения механических свойств поверхности, в первую очередь твердости и износостойкости. ПЭМ ВР на поперечных срезах позволяет получать информацию о последовательности слоев, их структуре, эпитаксиальной связи, диффузии между слоями, структуре границ раздела и дислокационной структуре.

ПЭМ ВР на поперечных срезах позволяет анализировать границу раздела покрытие/подложка, что дает возможность судить не только об их кристаллографической связи, но и о механизме роста пленок. На рисунке 2.6 показано электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение) вблизи границы раздела покрытие/подложка в системе $\text{LiNb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{LiNbO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). На поверхности сапфировой подложки хорошо виден отдельный кристаллит с боковым размером 30 нм, расположенный на выступе высотой 1–2 нм. Ступеньки по обе стороны от выступов показаны на рисунке стрелками. Эти ступеньки являются наиболее благоприятными низкоэнергетическими местами для зарождения пленок. Хорошо видно, что боковой размер кристаллита на стадии зарождения определяется шириной выступов на поверхности подложки. Ориентировка внешних плоскостей ступенек является во многом определяющей для установления эпитаксиальной связи покрытие/подложка. Как видно из рисунка 2.6, внешняя атомная плоскость террасы строго не совпадает с плоскостью (0001) сапфира. Следовательно, новая фаза, зарождающаяся на крае выступа, может быть связана с подложкой ориентационным соотношением, отличным от эпитаксиальной связи, что и наблюдается экспериментально. В этом случае кристаллиты могут иметь различную ориентировку, которая, однако, не является случайной.

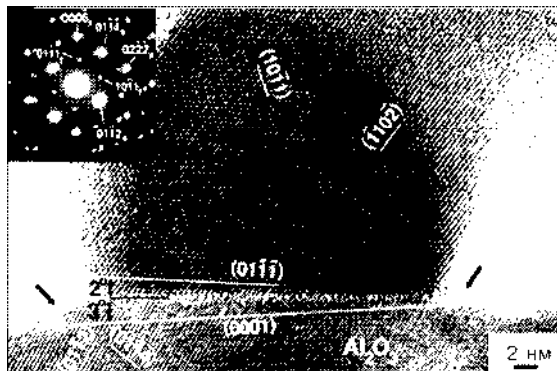


Рис. 2.6

Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (поперечное сечение), показывающее зарождение кристаллита LiNbO_3 на плоской террасе выступа, расположенного на поверхности подложки сапфира

На рисунке 2.7а представлено электронно-микроскопическое изображение наночастиц PbS, выращенных под монослоем стеариновой кислоты, в форме треугольников (кубические кристаллы со структурой NaCl растут плоскостью (111) параллельно монослою), а на рисунке 2.7б, в — электронно-микроскопическое изображение кристаллитов CdS, выращенных в аналогичных условиях (их решетка также кубическая, с близкими параметрами элементарной ячейки, но относится к другому структурному типу). В этом случае наблюдается дендритный рост.

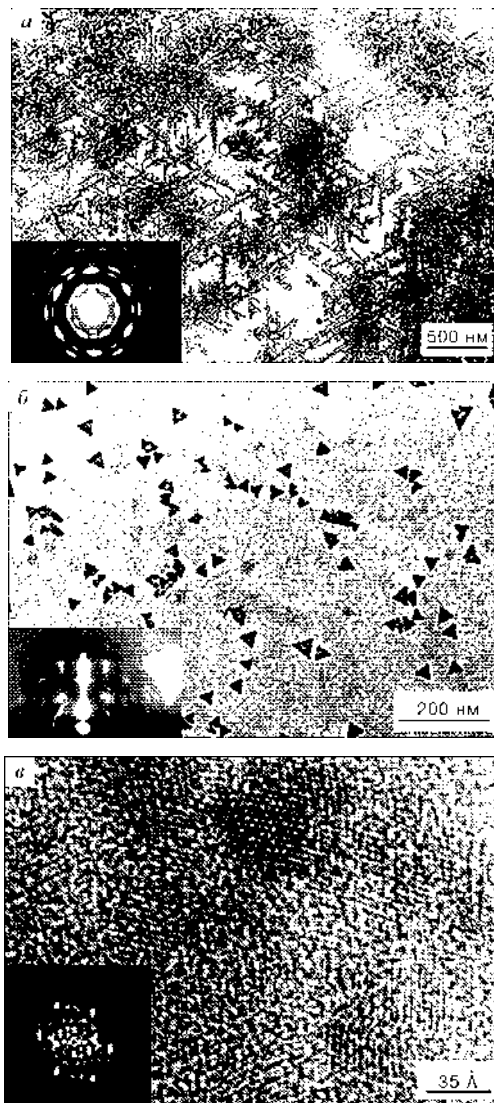


Рис. 2.7

Электронно-микроскопическое изображение: нанокристаллов PbS (а) и CdS (б), выращенных под монослоем стеариновой кислоты в ленгмюровской ванне в течение 3 ч при поверхностном давлении 28 мН/м, температуре 15°C; наночастицы сульфида кадмия с высоким разрешением (в). На вставках представлены электронограммы от тех же объектов

2.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия

Исследуемый образец в условиях промышленного вакуума сканируется сфокусированным электронным пучком средних энергий. Сигналами для получения изображения в сканирующей электронной (растровой) микроскопии (СЭМ, РЭМ) служат вторичные, отраженные и поглощенные электроны. В зависимости от механизма регистрирования сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим отраженных электронов, режим вторичных электронов, режим катодолюминесценции и т. д. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать и получать информацию о свойствах подповерхностных структур.

Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией до 50 эВ и поэтому выходят из участков образца, очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1–10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда.

Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5–10 нм. Поэтому они являются в СЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов образец часто устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения — его размытие по краям. Для ее исправления в СЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удается.

В сканирующих электронных микроскопах (СЭМ, рис. 2.8, 2.9) электронный луч, сжатый магнитными линзами в тонкий (1–10 нм) зонд, сканирует поверхность образца, формируя на ней растр из нескольких тысяч параллельных линий. Возникающие при электронной бомбардировке поверхности вторичные излучения (вторичная эмиссия электронов, оже-электронная эмиссия и др.) регистрируются различными детекторами и преобразуются в видеосигналы,

модулирующие электронный луч в ЭЛТ. Развертки лучей в колонне СЭМ и в ЭЛТ синхронны, поэтому на экране ЭЛТ появляется изображение, представляющее собой картину распределения интенсивности одного из вторичных излучений по сканируемой площади объекта. Увеличение СЭМ определяется как $M = L/l$, где L и l — длины линий сканирования на экране ЭЛТ и на поверхности образца.

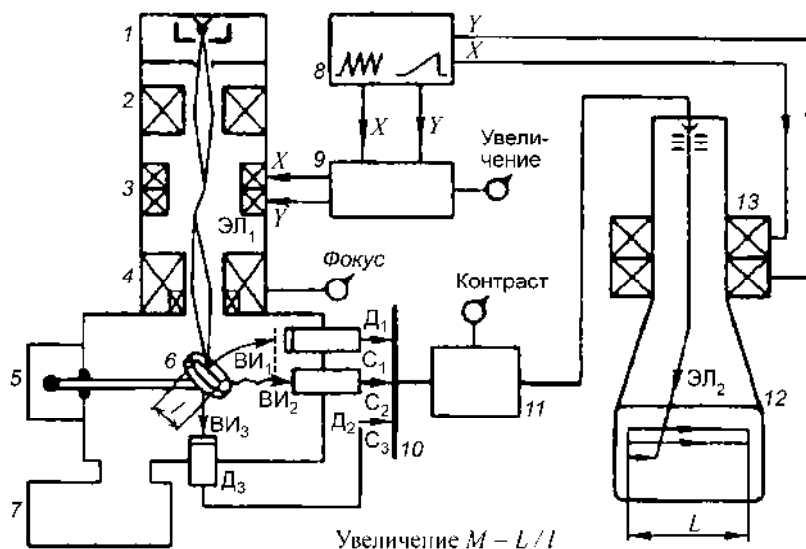


Рис. 2.8

Схема устройства растрового электронного микроскопа:

1 — электронная пушка; 2 — конденсор; 3 — отклоняющая система; 4 — конечная линза с корректором астигматизма; 5 — объектный столик; 6 — образец; 7 — вакуумная система; 8 — генератор разверток; 9 — блок управления увеличением; 10 — селектор сигналов (для выбора регистрируемого вторичного излучения); 11 — видеоусилитель; 12, 13 — ЭЛТ и ее отклоняющая система; ВИ1–ВИ3 — потоки вторичных излучений; C1–C3 — электрические сигналы; Д1–Д3 — детекторы; ЭЛ1, ЭЛ2 — электронные лучи; X, Y — направления сканирования (строчная и кадровая развертки).

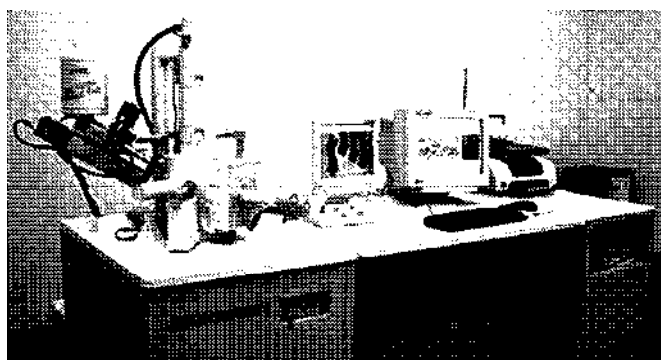


Рис. 2.9

Сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония)

Выбор регистрируемого вторичного излучения обусловлен задачей исследования. Основной режим работы СЭМ — регистрация вторичных электронов (ВЭ). Поскольку интенсивность эмиссии ВЭ сильно зависит от угла падения электронного луча на поверхность, получаемое изображение весьма близко к обычному макроскопическому изображению рельефа объекта, освещаемого со всех сторон рассеянным светом; иначе говоря, формируется топографический контраст. Эмиссия ВЭ отличается наибольшей интенсивностью по сравнению с другими вторичными излучениями. Кроме того, в этом режиме достигается максимальное разрешение.

При исследовании неоднородных по составу поверхностей на топографическое изображение ВЭ накладывается дополнительное распределение яркостей, зависящее от среднего атомного номера Z вещества образца на каждом микроучастке (так называемый композиционный, или Z -контраст), который проявляется сильнее, если регистрировать не вторичные, а упругорассеянные электроны. Этот режим применяют при исследовании шлифов металлических сплавов, минералов, композиционных материалов и других объектов, когда топографический контраст отсутствует и нужно установить композиционную неоднородность поверхности.

Тонкопленочные образцы (до 1 мкм) просвечиваются электронным лучом насквозь, и прошедшие электроны регистрируются детектором, расположенным под объектом. Изображения, получаемые в этом режиме, иногда более информативны, чем обычные ПЭМ-изображения, так как свободны от хроматической аберрации.

В технических исследованиях также используется регистрация поглощенных электронов в сочетании с приложением рабочих напряжений к изучаемому транзистору или интегральной схеме. Это позволяет получать изображение, отвечающее распределению электрических потенциалов, и таким образом выявлять микродефекты в элементах схемы. С помощью соответствующих детекторных систем и спектрометров в СЭМ можно регистрировать электромагнитные излучения: катодолюминесценцию, тормозное и характеристическое рентгеновские излучения, а также оже-электроны. Получаемые при этом изображения и спектры дают количественную информацию о локальном элементном составе поверхностных слоев образца и широко применяются в материаловедении.

Для изучения структуры поверхности посредством СЭМ к образцу предъявляется ряд требований. Прежде всего его поверхность должна быть электропроводящей, чтобы исключить помехи за счет накопления поверхностного заряда при сканировании. Кроме того, нужно всемерно повышать отношение сигнал/шум, которое наряду с параметрами оптической системы определяет разрешение. Поэтому перед исследованием на диэлектрической поверхности путем вакуумного испарения или ионного распыления наносят тонкую (15–20 нм) однородную пленку металла с высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии (Au, Au–Pd, Pt–Pd). Биологические объекты, содержащие, как правило, большое количество воды, перед нанесением покрытия необходимо зафиксировать специальной химической обработкой и высушить,

сохранив естественный микрорельеф поверхности (сушка в критической точке с использованием сжиженных CO_2 и N_2O , хладонов или вакуумно-криогенными методами).

Разрешающая способность СЭМ определяется многими факторами, зависящими как от конструкции прибора, так и от природы исследуемого объекта. Если образец электро- и теплопроводен, однороден по составу и не обладает приповерхностной пористостью, в СЭМ с вольфрамовыми электродами достигается разрешение 5–7 нм, в СЭМ с электронными пушками на полевой эмиссии — 1,0–1,5 нм. Метод регистрации поглощенных электронов в сочетании с приложением рабочих напряжений к изучаемому транзистору или интегральной схеме позволяет получать изображение, отвечающее распределению электрических потенциалов, и таким образом выявлять микродефекты в элементах схемы (рис. 2.10).

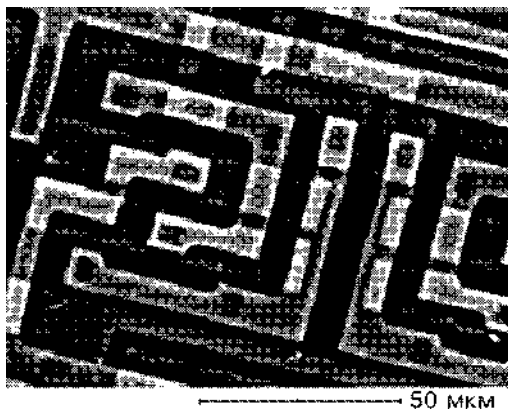


Рис. 2.10

СЭМ-изображение микросхемы и профили распределения в ней химических элементов, полученное на микроскопе марки JED-2201

С помощью соответствующих детекторных систем и спектрометров в СЭМ можно регистрировать электромагнитные излучения, что позволяет получать изображения и спектры локального элементного состава поверхностных слоев образца, широко применяемые в материаловедении. Возможно проводить анализ элементов от В (бор) до U (уран) в диапазоне определяемых концентраций от 0,1 до 100%.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет производить анализ покрытий из многослойных углеродных нанотрубок на полимерных нановолокнах. Изображение получено авторами работы на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 50VP. Диаметр нанотрубок в электростатической сборке составляет 10–20 нм, толщина полимерных нановолокон — около 200 нм (рис. 2.11).

Покрытие из многослойных углеродных нанотрубок на полимерных нановолокнах позволяет получить электропроводную ткань или прозрачную пленку практически на любой поверхности. Такое покрытие обладает высокой электропроводностью при малом расходе нанотрубок. Сплошной монослой

нанотрубок на нановолокнах обеспечивает максимальную электропроводность (рис. 2.12).

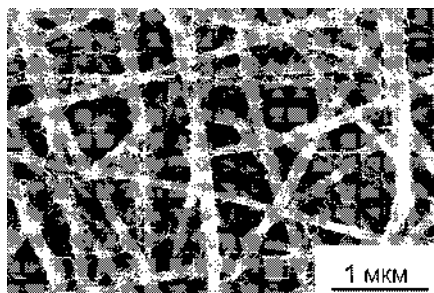


Рис. 2.11

СЭМ-изображение прозрачного электропроводного покрытия из нанотрубок на полимерных волокнах

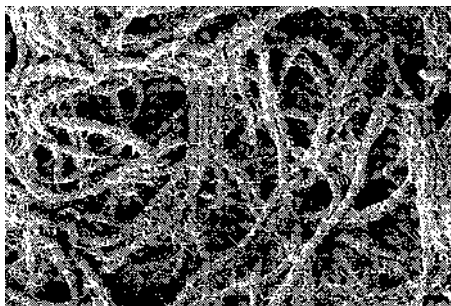


Рис. 2.12

Сплошной монослой нанотрубок на нановолокнах в электропроводном покрытии

2.4. Сканирующая зондовая микроскопия

Общей чертой всех сканирующих зондовых микроскопов является наличие микроскопического зонда, который приводится в контакт (не всегда речь идет о механическом контакте) с исследуемой поверхностью и в процессе сканирования перемещается по некоторому участку поверхности заданного размера. Таким образом, в сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл или шипов (рис. 2.13). Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка 10 нм. Такие миниатюрные размеры зонда и высокая чувствительность детектирующей системы зондовых микроскопов позволяют достигать нано- и субнанометрового пространственного разрешения при детектировании поверхностных свойств.

Контакт зонда и образца подразумевает их взаимодействие, которое в общем случае носит сложный характер. Чтобы осуществлять исследование с помощью конкретного прибора, из широкого спектра выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и

определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов. Так, например, в туннельном микроскопе это взаимодействие проявляется в протекании постоянного тока в туннельном контакте. В основе атомно-силовой микроскопии лежит взаимодействие зонда и образца с силами притяжения или отталкивания. Можно упомянуть о таких разновидностях зондовых микроскопов, как магнитно-силовой микроскоп (зонд и образец взаимодействуют с магнитными силами), микроскоп ближнего поля (оптические свойства образца детектируются через миниатюрную диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов), поляризационный силовой микроскоп (с образцом взаимодействует проводящий заряженный зонд) и т. д.

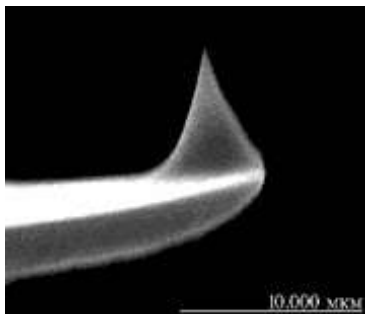


Рис. 2.13

Зонд атомно-силового микроскопа

Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1–10 нм, разрешающая способность прибора, как правило, тем выше, чем более короткодействующий характер имеет взаимодействие зонда и образца.

Таким образом, в основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью, а информация о поверхности извлекается путем фиксации при помощи системы обратной связи или детектирования взаимодействия зонда и образца.

2.4.1 Сканирующая туннельная микроскопия

Законы классической механики были сформулированы Ньютоном еще в XVII столетии. Классическая механика до сих пор остается самой наглядной из наук, закономерности которой легко проверяются экспериментально. Например, легко рассчитать траекторию полета мяча при его отскоке от стены. Нанотехнологии относятся к совершенно иному, микроскопическому миру, законы которого определяются механикой атомов и молекул, из-за чего протекающие там явления теряют наглядность и очевидность в привычном нам смысле. Например, считая электрон мячиком или шариком, мы можем иногда наблюдать странный эффект, при котором этот «мячик» пронзает стенку. Это необычное квантовое явление получило название «туннельный эффект» и не имеет никаких аналогов в привычном нам мире классической физики, однако оно является совершенно естественным и понятным в рамках квантовой механики

атомов, развитой в начале XX в. Теоретически этот эффект был предсказан еще в 1928 г. знаменитым физиком Г. Гамовым.

С позиций классической механики и здравого смысла эффект совершенно непонятен. Электрон как бы находит в стене какой-то «туннель» и проскакивает через него (в качестве стены выступает электростатический потенциал ядра). Туннельный эффект состоит в преодолении квантовой частицей потенциального барьера, когда ее полная энергия меньше высоты барьера.

Процесс носит случайный характер, но его вероятность может быть вычислена по законам квантовой механики совершенно точно (при этом электрон рассматривается одновременно и в качестве волны, и в качестве частицы).

Механизм действия туннельного эффекта приведен на рисунке 2.14. Из схемы видно, что электрон является одновременно и частицей, и волной. Именно волновые характеристики поведения электрона позволяют ему преодолевать энергетический барьер. При большом количестве таких электронов можно говорить о туннельном токе.

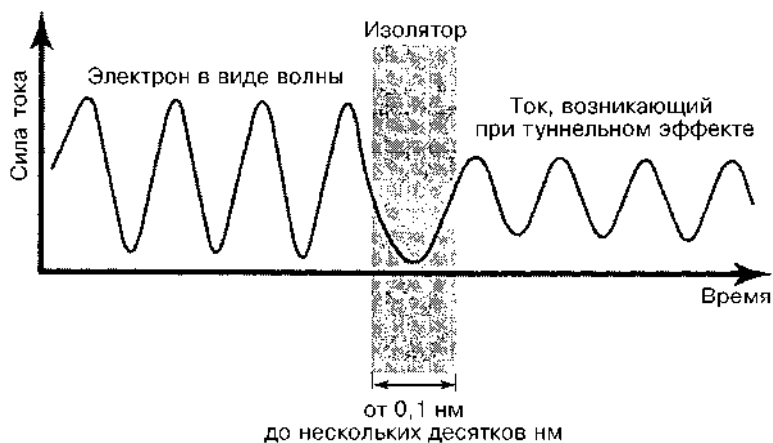


Рис. 2.14

Туннельный эффект

Туннельный эффект уже давно весьма эффективно используется в науке и технике:

Полупроводники

Магнитные диски

Сканирующие электронные
микроскопы

Туннельные диоды

Головки TMR

Регистрация туннельного
эффекта

Джозефсоновские переходы

Одноэлектронные
транзисторы

В частности, на нем основан принцип действия туннельных диодов, устройств на джозефсоновских переходах и многих других полупроводниковых приборов. В настоящее время эффект широко используется в сверхчувствительных записывающих головках магнитных дисков, сканирующих туннельных микроскопах (STM), приборах ядерной физики и т. д.

Сканирующие туннельный (СТМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопы позволяют проводить исследования поверхности образцов на атомном, молекулярном или нанокластерном уровнях. Они сканируют поверхность исследуемого вещества при помощи зонда или щупа. Такие микроскопы обладают повышенной разрешающей способностью по сравнению с электронными микроскопами по вертикальной координате изучаемого объекта. Они могут создавать изображение профиля поверхности твердого тела с точностью до размеров отдельного атома или молекулы. Сегодня туннельный микроскоп дает возможность получить изображение с разрешением в несколько десятых или даже сотых долей атомного размера, что соответствует увеличению в 100 млн раз.

Исторически сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является предшественником всех сканирующих зондовых микроскопов. СТМ был первым устройством, давшим реальные изображения поверхностей с атомным разрешением.

Чтобы происходило туннелирование, как образец, так и острие должны быть проводниками или полупроводниками. Изображений непроводящих материалов СТМ дать не может.

Принцип действия туннельного микроскопа основан на том, что квантованные электроны способны проникать через потенциальный барьер, если даже его энергия выше энергии электрона (эффект туннелирования) (рис. 2.15). В качестве зонда в СТМ используется острая проводящая игла из вольфрама, платино-иридиевого сплава, углерода и др. Между острием иглы и образцом прикладывается рабочее напряжение, и при подводе острия к образцу примерно до 0,5–1,0 нм электроны с образца начинают «туннелировать» через зазор к острию или наоборот, в зависимости от полярности рабочего напряжения. Основными частями туннельного микроскопа являются зонд, пьезоэлектрические двигатели для прецизионного перемещения зонда, электронная цепь обратной связи и компьютер, управляющий процессами сканирования, получения и обработки результатов.

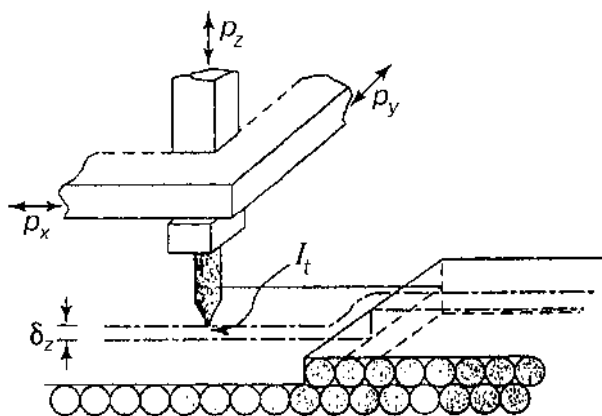


Рис. 2.15

Принцип действия туннельного микроскопа:

p_x, p_y, p_z — пьезоэлементы; δ_z — туннельный вакуумный промежуток между острием-зондом и образцом; I_t — туннельный ток.

В туннельных микроскопах атомарная структура изучается за счет регистрации туннельного тока, протекающего между зондом и изучаемым участком поверхности при приложении напряжения U . Величина туннельного тока определяется структурными особенностями этой поверхности, имеющими атомарные размеры, вследствие чего по изменениям туннельного тока при сканировании можно построить соответствующее изображение.

Поскольку в этом методе измеряется электрический ток, его можно применять только для исследования электропроводящих материалов и поверхностей.

Основными методами сканирующей туннельной микроскопии являются *методы постоянной высоты и постоянного тока* для получения данных о рельефе, дополняемые методиками спектроскопии и измерений для получения распределений работы выхода (высоты барьера) и *локальной плотности состояний*.

Метод постоянного тока

Метод постоянного тока (МПТ) предполагает поддержание в процессе сканирования постоянной величины туннельного тока с помощью системы обратной связи, обеспечивающей вертикальное смещение зонда, отражающее рельеф поверхности (рис. 2.16а). При этом вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности (рис. 2.16б). В процессе движения зонда вдоль поверхности образца строятся зависимости туннельного тока I и вертикального смещения зонд — образец z , отражающего рельеф поверхности образца.

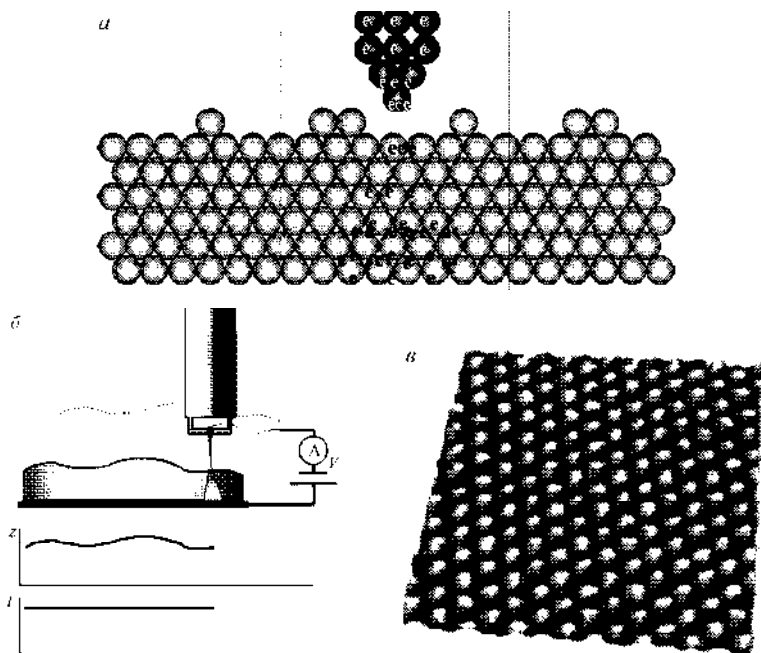


Рис. 2.16

Сканирование методом постоянного тока:

а — схема туннельного эффекта; б — схема сканирования поверхности; в — поверхность высокоориентированного пиролиитического графита, размер скана $3,5 \times 3,5$ нм.

Зонд должен находиться на таком расстоянии от образца (0,5–1,0 нм), чтобы обеспечить возникновение и поддержание туннельного тока. При идеальной «остроте» зонда на его острие будет находиться один-единственный атом.

СТМ позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях (рис. 2.16в). Сканирующая туннельная микроскопия может быть применена для изучения проводящих поверхностей или тонких непроводящих пленок и малоразмерных объектов на проводящих поверхностях. Скорость сканирования в МПТ ограничивается использованием системы обратной связи. Большие скорости сканирования могут быть достигнуты при использовании метода постоянной высоты (МПВ), однако МПТ позволяет исследовать образцы с развитым рельефом.

Метод постоянной высоты

В методе постоянной высоты (МПВ) при исследовании наноструктурных материалов напряжение прикладывается между остроконечной проводящей иглой и проводящим образцом (как и в МПТ). В результате, когда образец приближается к острию на расстояние порядка нескольких ангстрем, между ними начинает протекать туннельный ток. При использовании МПВ сканер СТМ перемещает зонд только в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности (рис. 2.17). Поскольку по этому методу нет необходимости отслеживать зондом расстояние до поверхности образца, скорости сканирования могут быть более высокими.

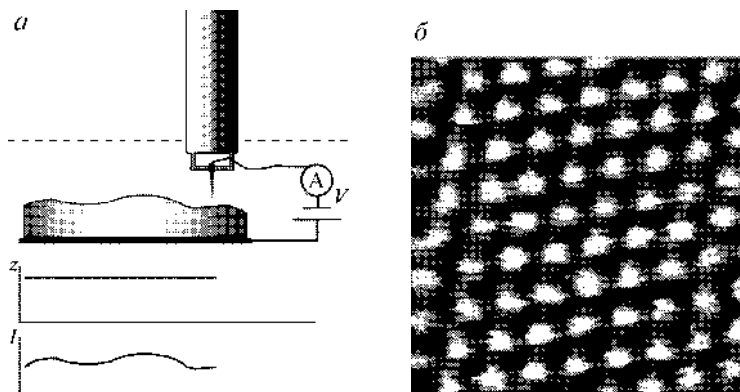


Рис. 2.17

Сканирование поверхности методом постоянной высоты:

а — схема сканирования поверхности; *б* — поверхность высокоориентированного пиролитического графита (метод МПВ), размер скана 2×2 нм.

В процессе движения зонда вдоль поверхности образца строятся зависимости туннельного тока I и вертикального смещения зонд — образец z , отражающего рельеф поверхности образца (рис. 2.17а).

МПВ может быть применен к образцам с очень ровной поверхностью, поскольку неоднородности поверхности выше 5–10 Å будут приводить к разрушению кончика зонда. Для исключения этого на практике используется слабая об-

ратная связь, поддерживающая некоторое усредненное расстояние зонд — поверхность. При использовании МПВ информация о структуре поверхности получается посредством измерения тока, так что прямое измерение вариаций высоты невозможно (рис. 2.17б).

Спектроскопические измерения *локальной высоты барьера* (ЛВБ-спектроскопия) позволяют получать информацию о пространственном распределении микроскопической работы выхода поверхности. Измерение распределения работы выхода осуществляется параллельно с измерением рельефа поверхности в режиме постоянного тока.

Отображение ЛВБ получается путем поточечного измерения логарифмических изменений туннельного тока при изменении расстояния зонд — образец (рис. 2.18а).

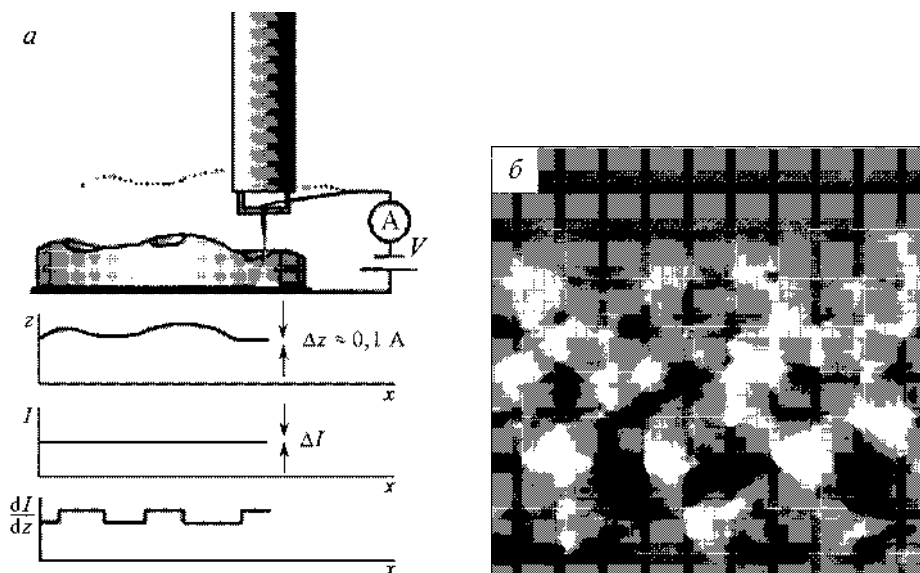


Рис. 2.18

Спектроскопические измерения локальной высоты барьера:

а — схема процесса; б — поверхность фуллерена C_{60} (метод ЛВБ), размер скана $9,8 \times 7,8$ нм.

В процессе движения зонда вдоль поверхности образца строятся зависимости туннельного тока I , вертикального смещения зонд — образец z и видимой высоты барьера (dI/dz).

При проведении измерений ЛВБ расстояние зонд — образец варьируется синусоидально, например путем приложения дополнительного переменного напряжения к сигналу обратной связи, подаваемому на z -секцию пьезосканера. Частота модуляции выбирается много большей полосы пропускания системы обратной связи СТМ. Изображение поверхности фуллерена C_{60} , полученное методом ЛВБ, представлено на рисунке 2.18б.

Измерение *локальной плотности состояний* позволяет получить ее распределение на поверхности образцов с различным химическим составом.

Измерение плотности состояний поверхности осуществляется параллельно с измерением рельефа поверхности в режиме постоянного тока.

Величина тока, измеряемого в СТМ, определяется процессами туннелирования через зазор зонд — поверхность образца, поэтому она зависит не только от высоты барьера, но и от плотности электронных состояний. В связи с этим на получаемые в СТМ изображения рельефа поверхности образца может сильно влиять распределение плотности электронных состояний по его поверхности. Наглядным примером влияния *локальной плотности состояний* (ЛПС) на СТМ-изображение является изображение атомной решетки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (рис. 2.19а). Только каждый второй атом поверхности видим в СТМ.

Определение ЛПС может также помочь в выявлении химической природы поверхностных атомов (рис. 2.19б).

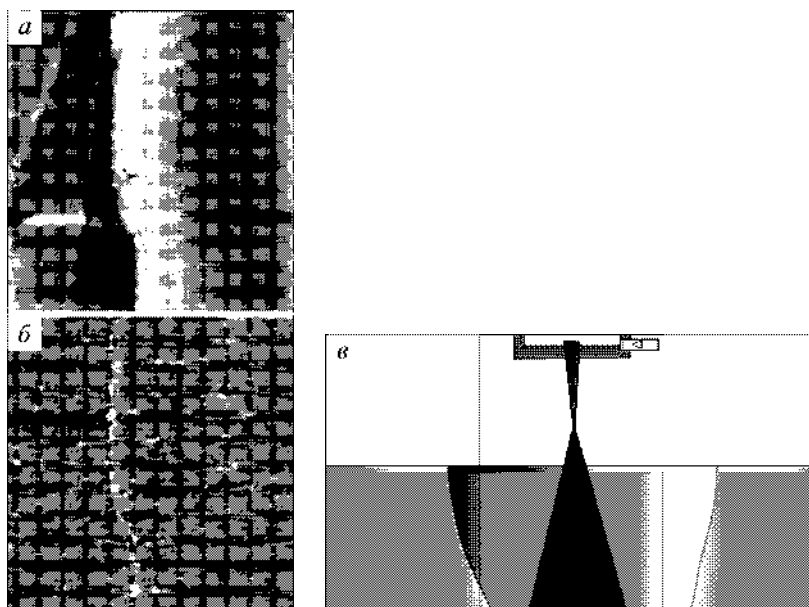


Рис. 2.19

Метод отображения локальной плотности состояний:

рельеф (а) и ЛПС-изображение (б) образца высокоориентированного пиролитического графита (метод ЛПС), размер скана 1×1 нм; в — схема измерения распределения плотности состояний на образце с различным химическим составом поверхности.

Спектроскопия с применением метода постоянной высоты ($I(z)$ -спектроскопия) тесно связана с ЛВБ-спектроскопией и может быть использована для получения информации о z -зависимости микроскопической работы выхода поверхности (рис. 2.20).

Другим важным применением $I(z)$ спектроскопии является тестирование качества зонда СТМ. Туннельный ток I_t в СТМ экспоненциально затухает с расстоянием зонд — образец z .

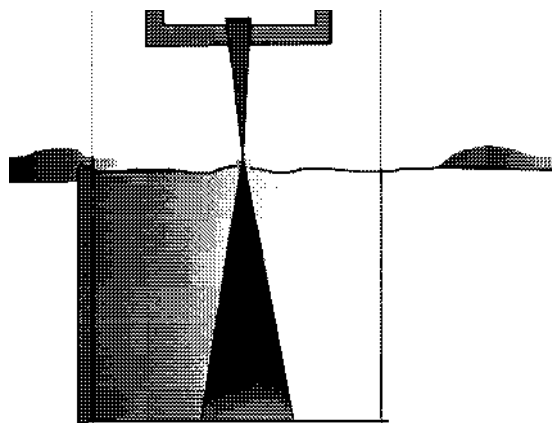


Рис. 2.20

Схема измерения распределения микроскопической работы выхода поверхности на образце с различным химическим составом

В процессе движения зонда вдоль поверхности образца строятся зависимости туннельного тока I от координаты z , применяемые для анализа качества зонда (рис. 2.21).

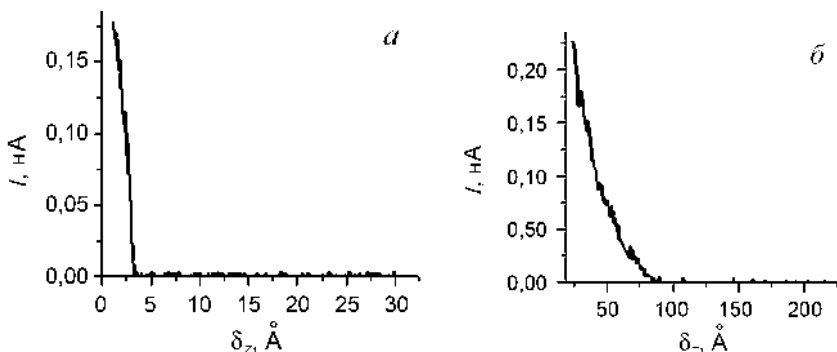


Рис. 2.21

Оценка качества острия зонда:

а — «хорошо» заостренная игла; б — «плохо» заостренная игла.

Установлено эмпирически, что если туннельный ток I_T падает в два раза при $z < 3$ Å, то острие рассматривается как очень хорошее (рис. 2.21а), если при $z < 10$ Å, то использование острия возможно для получения атомарного разрешения на высокоориентированном пиролитическом графите (ВОПГ). Если же ток спадает в два раза при $z > 20$ Å, то этот зонд не может больше использоваться и должен быть заменен (рис. 2.21).

Критерии контроля качества иглы следующие: если величина туннельного тока падает до половины уже на расстоянии менее 3 Å от поверхности, то качество иглы очень хорошее; если эта дистанция на уровне 10 Å, то при использовании этой иглы еще возможно получение атомарного разрешения на графите; если падение тока происходит на расстоянии 20 Å и более, то данную иглу необходимо заменить или заново заострить.

Проведение исследований с помощью метода постоянного тока ($I(V)$ -спектроскопия) предполагает одновременное получение обычного изображения рельефа при фиксированных значениях тока I_0 и напряжения смещения V_0 (рис. 2.22). Туннельная вольт-амперная характеристика отражает число электронных состояний и их распределение в энергетическом спектре электронов, образующих туннельный контакт. В каждой точке изображения обратная связь разрывается и напряжение смещения проходит ряд значений V_i , при этом записываются соответствующие значения тока I_i . Затем напряжение возвращается к V_0 и обратная связь включается снова. Каждая $I-V$ кривая может быть получена за несколько миллисекунд.

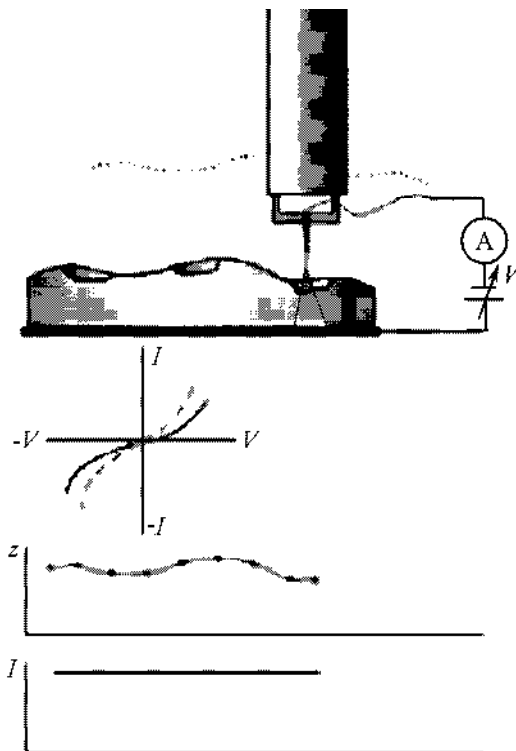


Рис. 2.22

Схема получения изображения рельефа (z) и полного токового изображения (I) на образце с различным химическим составом

В процессе движения зонда вдоль поверхности образца строятся зависимости туннельного тока I от координаты z , а также вольт-амперная характеристика $I(V)$.

Эта методика может быть использована, например, в сверхвысоком вакууме для отображения заполненных состояний атомов или ненасыщенных связей для реконструкций кремния.

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ-изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью

состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пиролитического графита можно видеть обычно только каждый второй атом. Это связано со спецификой распределения плотности состояний.

Помимо исследовательской работы с помощью сканирующей туннельной микроскопии возможен захват отдельных атомов, перенос их в новую позицию и тем самым осуществление атомарной сборки, манипулирование отдельными молекулами, выполнение локальных химических реакций.

2.4.2. Сканирующая атомно-силовая микроскопия

Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) используются сегодня в широком диапазоне дисциплин, включающем как фундаментальную науку о поверхности, так и традиционный анализ шероховатости поверхности. Не менее эффективно применение СЗМ-технологий для построения трехмерных изображений — от атомов до микронных образований на поверхности биологических объектов.

С помощью сканирующего зондового микроскопа можно строить реальные трехмерные изображения с широким динамическим диапазоном, охватывающим традиционные «сферы деятельности» оптических и электронных микроскопов. Он может использоваться как профилометр с большим разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп может измерять такие физические свойства, как, например, проводимость поверхности, распределение статических зарядов, магнитных полей и модуля упругости, свойства смазочных пленок и др. Современные приложения СЗМ весьма разнообразны.

Изображения, получаемые с помощью СЗМ, относятся к разряду создаваемых микроскопическими методами образов, которые достаточно легко интерпретировать. В случае электронного или оптического микроскопа принцип получения изображения базируется на сложных электромагнитных дифракционных эффектах, поэтому иногда могут возникнуть затруднения при определении, является ли некоторый элемент микрорельефа поверхности выступом или впадиной. Напротив, СЗМ регистрирует истинно трехмерные параметры. На СЗМ-изображении выступ однозначно предстает выступом, а впадина ясно видна как впадина. На получаемых при помощи оптических или электронных микроскопов изображениях, например, плоского образца, состоящего из чередующихся отражающих и поглощающих участков, могут возникать искусственные изменения контрастности. Атомно-силовой микроскоп, в свою очередь, практически безразличен к изменениям оптических или электронных свойств и дает информацию об истинной топографии поверхности.

Зондовые микроскопы дешевле традиционных электронных и при этом обладают существенными преимуществами. Они могут работать в широком температурном диапазоне от криогенных до повышенных температур, на воздухе, в вакууме и даже в жидкости, в условиях действия сильных магнитных полей, облучения и т. д. Зондовыми методами можно исследовать практически любые твердые материалы без трудоемкой подготовки образцов.

Основное отличие сканирующих микроскопов друг от друга заключается в типах используемых зондов и принципах их действия. Если в туннельном микроскопе измеряемым параметром является величина тока между зондом и образцом, то в атомно-силовом микроскопе (АСМ) регистрируются силы взаимодействия между микроострием и изучаемой поверхностью (рис. 2.23).

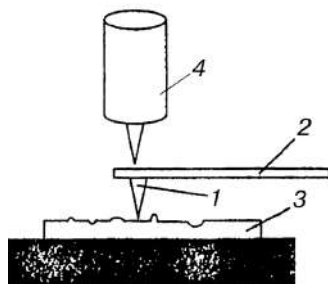


Рис. 2.23

Принцип действия атомно-силового микроскопа

На конце тонкой пластинки — консоли 2 — расположен острый шип 1 с радиусом закругления до 10 нм. При перемещении по поверхности образца 3 шип поднимается или опускается, следуя за рельефом поверхности. С помощью туннельного зонда 4 производится регистрация силы взаимодействия острия шипа с поверхностью образца. Разрешающая способность метода составляет 0,1–1,0 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

При использовании АСМ не нужна электропроводность образца, что позволяет изучать на атомном уровне структуру не только металлов, но и керамики, стекла, пластмасс.

Вертикальные перемещения зонда также могут регистрироваться с помощью оптической системы. В этом случае лазерный луч отражается от верхней зеркальной поверхности зонда и направляется на детектор света (рис. 2.24).

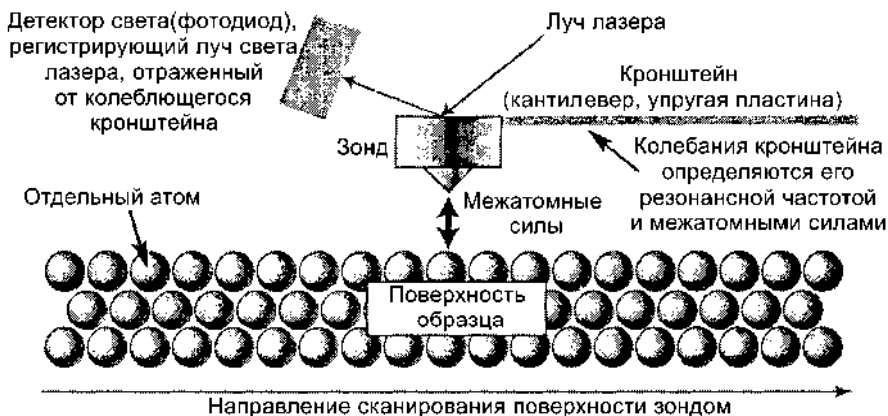


Рис. 2.24

Оптическая регистрация сканирования поверхности зондом (АСМ)

АСМ позволяет получать изображение поверхности с очень высокой точностью (вплоть до ангстремов), превышающей точность сканирующих туннельных микроскопов. Это объясняется тем, что в АСМ нет ограничений на близость острия зонда к исследуемой поверхности. Благодаря этому АСМ можно использовать для исследования материалов-диэлектриков, в которых токи не возникают.

Точность АСМ может быть дополнительно повышена за счет улучшения характеристик материала кантилевера (консоли, упругой пластины). Возникающие в консоли слабые упругие напряжения регистрируются с достаточно высокой точностью (около 1 нН), что соответствует атомарному уровню разрешения для структуры.

В настоящее время наиболее удобным и широко используемым методом регистрации изгиба кантилевера является метод, предложенный Амером и Мейером. В соответствии с предложенным методом атомно-силовой микроскоп включает иглу, установленную на микромеханический кантилевер. В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и соответственно изгиб кантилевера.

Консоль может изгибаться не только под действием непосредственно контактных сил, но также и под действием сил, действующих на расстоянии — относительно короткодействующих вандерваальсовых и более дальнодействующих электрических и магнитных сил. Поэтому АСМ могут быть использованы для измерения некоторых других характеристик поверхности (например, магнитных или электрических сил, а также адсорбционных и иных параметров).

В идеальных экспериментальных условиях (например, в условиях сверхвысокого вакуума), когда кантилевер приближается к поверхности образца, на него начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса (рис. 2.25). Они распространяются достаточно далеко и ощутимы уже на расстояниях в несколько десятков ангстрем. Затем на расстояниях в несколько ангстрем начинают действовать силы отталкивания.

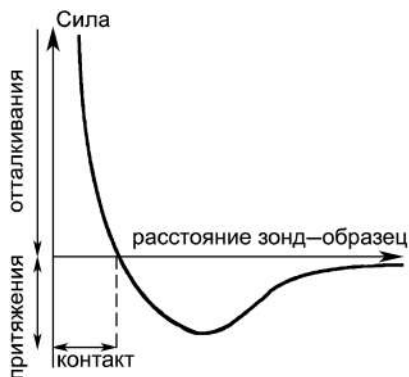


Рис. 2.25

Модель идеального распределения вандерваальсовых сил в зависимости от расстояния между кантилевером и поверхностью

В реальных условиях (в условиях окружающей атмосферы) в воздухе практически всегда присутствует некоторая влажность и на поверхностях образца и иглы имеются слои адсорбированной воды. Когда кантилевер достигает поверхности образца, возникают капиллярные силы, которые удерживают иглу кантилевера в контакте с поверхностью и увеличивают минимально достижимую силу взаимодействия.

Электростатическое взаимодействие между зондом и образцом может проявляться довольно часто. Оно может быть как притягивающим, так и отталкивающим. Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, капиллярные, электростатические и силы отталкивания в точке, где зонд касается образца, в равновесии уравниваются силой, действующей на кончик зонда со стороны изогнутого кантилевера.

В процессе сканирования консоль может совершать колебания, которые могут изменяться в зависимости от возможности контакта иглы с поверхностью образца: без касания поверхности образца (бесконтактно) в процессе колебаний и с частичным касанием поверхности (с прерывистым контактом). Сканирование может осуществляться в несколько проходов, каждый новый проход может давать дополнительную информацию относительно исследуемого образца.

Все эти возможности позволяют реализовать много различных методов и методик сканирующей силовой микроскопии (ССМ) при проведении исследований: статические и динамические контактные, прерывисто-контактные, бесконтактные и многопроходные методы исследования наноструктурных объектов.

При использовании контактного метода СЗМ взаимодействие зонд — поверхность достаточно велико и относительно мягкие материалы, подобно полимерам, могут испытывать деформации или даже быть нарушенными. Обычно использование контактного метода для измерения рельефа поверхности полимеров на воздухе с хорошим качеством бывает затруднительным. Использование мягких кантилеверов и измерения в жидкостях уменьшают величину взаимодействия зонд — поверхность, но контакт с жидкостью может изменить структуру образца. Несмотря на эти сложности, в некоторых случаях контактный метод может быть использован для нанотрибологических экспериментов, а также для обнаружения различных компонент в композитах. Это достигается измерениями латерального (торсионного) изгиба кантилевера (микроскопия латеральных сил (МЛС)), который зависит от силы трения. Шероховатые поверхности трудны для интерпретации результатов, поскольку латеральные изгибы кантилевера могут быть обусловлены не только силами трения, но и шероховатостью поверхности.

При работе в контактном методе изгиб кантилевера отражает отталкивающую силу и используется непосредственно (метод постоянной силы), в системе обратной связи (метод постоянной высоты) или в их комбинации (метод рассогласования) для отображения рельефа поверхности.

При использовании контактных методик кантилевер изгибается под действием сил отталкивания, действующих на зонд.

Величина вертикальных смещений кантилевера измеряется с помощью оптической системы регистрации и преобразуется в электрический сигнал DFL.

В контактных методах сигнал DFL используется в качестве параметра, характеризующего силу взаимодействия между зондом и поверхностью образца. Величина DFL прямо пропорциональна силе взаимодействия.

При использовании контактных методик наряду с отображением рельефа в процессе сканирования могут отображаться и другие характеристики исследуемого образца. Если кантилевер с зондом являются проводящими, появляется возможность отображения сопротивления растекания образца. Если сканирование проводится в направлении, перпендикулярном продольной оси кантилевера (в латеральном направлении), силы трения вызывают его скручивание. Измеряя это скручивание с помощью четырехсекционного фотодетектора, можно одновременно с отображением рельефа отображать также и распределение сил трения по поверхности образца.

При использовании метода постоянной высоты сканер микроскопа поддерживает закрепленный конец кантилевера на постоянной высоте. Таким образом, отклонения кантилевера отражают рельеф поверхности исследуемого образца (рис. 2.26).

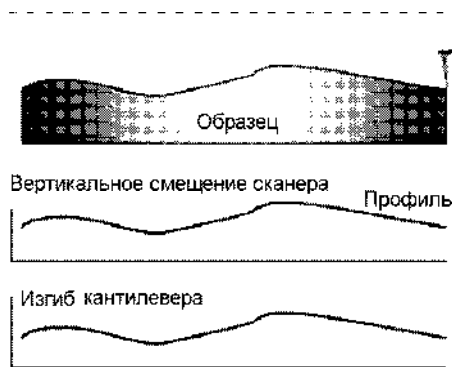


Рис. 2.26

*Схема вертикального смещения сканера и изгиба кантилевера
в процессе сканирования поверхности образца
методом постоянной высоты*

Метод постоянной высоты обладает рядом достоинств и недостатков. Основным достоинством его является высокая скорость сканирования. Она ограничивается практически только резонансными свойствами кантилевера.

К недостаткам метода постоянной высоты относится требование достаточной гладкости поверхности образцов. При исследованиях достаточно мягких образцов (подобно полимерам, биологическим объектам, ЛБ-пленкам и т. д.) они могут разрушаться (процарапываться), поскольку зонд находится в непосредственном механическом контакте с поверхностью. При сканировании относительно мягких образцов с развитой поверхностью сила давления зонда на поверхность варьируется, одновременно неравномерно прогибается и поверхность образца. В результате полученный рельеф поверхности может быть искажен. Возможное наличие существенных капиллярных сил, обусловленных наличием слоя воды, также приводит к ухудшению разрешения.

При использовании метода постоянной силы величина изгиба кантилевера поддерживается в процессе сканирования постоянной при помощи системы обратной связи. Таким образом вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца (рис. 2.27).

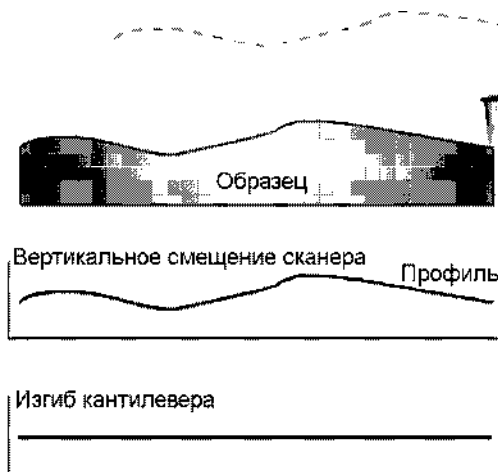


Рис. 2.27

*Вертикальное смещение сканера и изгиб кантилевера
в процессе сканирования поверхности образца
методом постоянной силы*

Метод постоянной силы обладает определенными достоинствами и недостатками. Основным достоинством его является возможность наряду с измерениями рельефа поверхности проводить измерения и других характеристик — сил трения, сопротивления растеканию и др.

К недостаткам метода постоянной силы относится ограничение скорости сканирования временем отклика системы обратной связи. При исследовании относительно мягких материалов (подобно полимерам, биологическим объектам, ЛБ-пленкам и т. д.) они могут разрушаться (процарапываться), поскольку зонд в процессе сканирования находится в непосредственном контакте с поверхностью исследуемого образца. При исследовании относительно мягких неоднородных материалов локальный прогиб поверхности образца меняется в процессе сканирования, что приводит к искажениям получаемого рельефа поверхности. Возможное наличие существенных капиллярных сил, обусловленных наличием слоя воды, также приводит к ухудшению разрешения.

На рисунке 2.28 приведены изображения микроструктур, полученные методом постоянной силы.

Сигнал рассогласования системы обратной связи, возникающий в процессе сканирования с использованием метода постоянной силы, содержит дополнительную информацию относительно рельефа поверхности. Он может рассматриваться как промежуточный между методом постоянной силы и методом постоянной высоты, если коэффициент усиления системы обратной связи (т. е. скорость отработки сигнала рассогласования) устанавливается таким, чтобы система была способна отрабатывать относительно гладкие особенности рельефа

и в то же время быть достаточно медленной, чтобы отрабатывать крутые ступеньки. В результате сигнал рассогласования будет плохо отображать гладкие особенности рельефа и с высоким контрастом отображать резкие шероховатости. Такой способ отображения может быть полезным для поиска небольших неоднородностей на большом относительно гладком фоне.

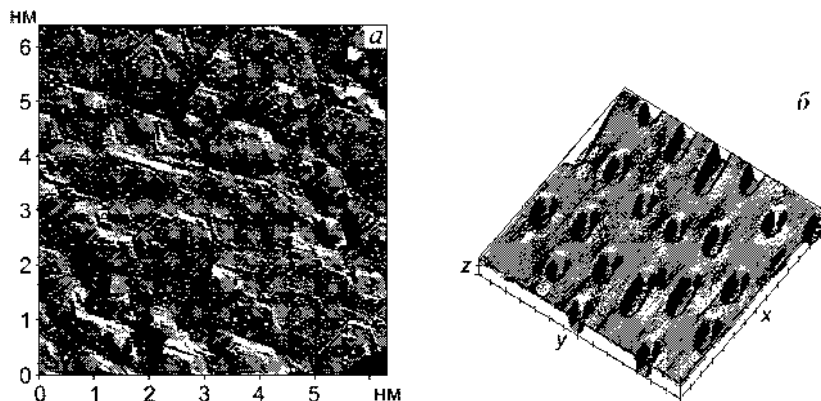


Рис. 2.28

Метод постоянной силы:

a — эпитаксиальная ферромагнитная пленка MnAs, выращенная на Si (111), 6,3×6,3 нм; *b* — поверхность CD-диска, 13,2×13,4 нм.

Динамические контактные методы

Использование сканирующей зондовой микроскопии с применением колеблющегося кантилевера впервые было предложено Биннигом. Такие колебания применяются в бесконтактных, прерывисто-контактных и динамических контактных методиках.

Особенность **динамических контактных методик** заключается в том, что одновременно с зондом в колебательном состоянии находится и прилегающая к нему область поверхности образца (рис. 2.29). При этом поверхность образца может колебаться не только нормально к поверхности, но и в латеральном направлении, кантилевер может также колебаться не только на основной резонансной частоте, но и на высших гармониках. В колебательное состояние кантилевер может приводиться с использованием сканера, пьезовибратора, специального преобразователя под держателем образца. Частоты колебаний могут варьироваться от десятков килогерц до нескольких мегагерц.

Измерения с использованием динамических контактных методик проводятся одновременно с измерениями рельефа поверхности контактными методами и позволяют определять контактную жесткость, модуль Юнга и другие параметры образца.

К динамическим контактным методам относится **метод модуляции силы**, широко используемый при исследованиях полимеров, полупроводников, биообъектов, в особенности при исследованиях нанокompозитов.

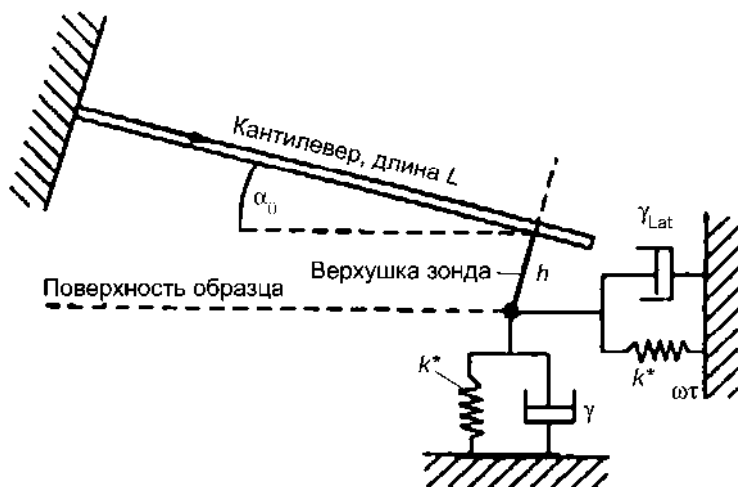


Рис. 2.29

Механический эквивалент, включающий латеральные и вертикальные силовые взаимодействия зонд — образец

В процессе реализации метода модуляции силы одновременно со сканированием образца сканер (или образец) совершает вертикальные периодические колебания [1]. При периодическом движении кантилевер «чувствует» поверхность образца. При этом давление зонда на поверхность образца не остается постоянным, но содержит периодическую (обычно синусоидальную) компоненту. В соответствии с локальной жесткостью образца величина соответствующих вмятин будет изменяться в процессе сканирования. На жестких участках поверхности образца вмятины будут мельче, а на мягких участках — глубже (рис. 2.30).

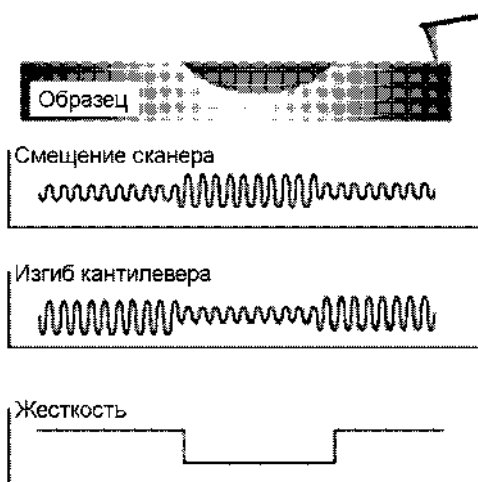


Рис. 2.30

Метод модуляции силы: одновременно со сканированием образца сканер (или образец) совершает вертикальные периодические колебания

Отслеживание рельефа поверхности образца проводится с использованием усредненного изгиба кантилевера в системе обратной связи. Если известны величины вертикального смещения сканера D_z , вертикального смещения зонда D и жесткость кантилевера κ_c , то можно определить локальную жесткость исследуемого образца: $\kappa_s = \kappa_c (D_z/D - 1)$.

В свою очередь, при известной локальной жесткости можно определить модуль упругости образца.

Метод модуляции силы широко используется при исследованиях полимеров, полупроводников, биообъектов, в особенности при исследованиях композитов.

При рассмотрении *прерывисто-контактного метода* удобно ввести коэффициент $k = \text{mag}/\text{mag}_0$, где mag_0 есть амплитуда свободных колебаний кантилевера, а mag — амплитуда колебаний кантилевера в процессе сканирования, равная предустановленному значению (set-point). Минимально возможное значение mag_0 и максимально возможное значение mag необходимы при использовании прерывисто-контактного метода для отображения рельефа.

В некоторых случаях малоразмерные резкие особенности рельефа помогает различить метод изображения распределения амплитуды колебаний. Амплитудное изображение является изображением сигнала рассогласования, обусловленного неидеальностью обратной связи. Только малоразмерные резкие неоднородности отображаются при использовании этого метода, поскольку сглаженная часть рельефа отрабатывается системой обратной связи. На рисунке 2.31 представлена сферолитная структура полипропилена. Отображения высоты (рис. 2.31а) и амплитуды (рис. 2.31б) были получены одновременно. Как оказалось, ламеллярная структура лучше видна на рисунке 2.31б. Контраст амплитудного изображения увеличивается либо после увеличения скорости сканирования, либо после уменьшения коэффициента обратной связи. Оптимальные параметры сканирования для получения амплитудного изображения должны подбираться для конкретного образца.

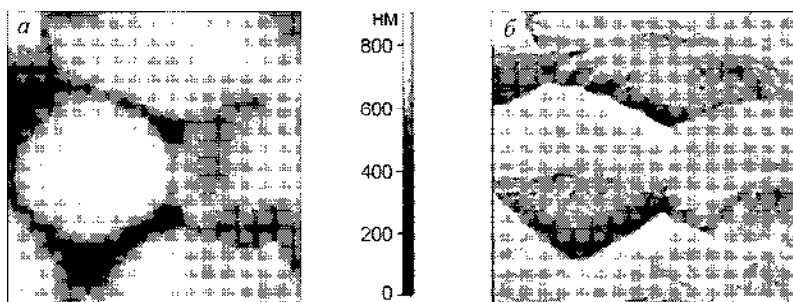


Рис. 2.31

Полипропиленовые сферулиты:

а — рельеф; *б* — изображение сигнала рассогласования (30×30 нм).

Характерным свойством отображения сдвига фазы колебаний кантилевера является сильный контраст. Фазовое изображение получается при одновременном измерении рельефа и сдвига фазы колебаний кантилевера при *использо-*

вании прерывисто-контактного метода. Этот сильный контраст может быть объяснен зависимостью фазового сдвига от свойств поверхности. Фазовый сдвиг зависит не только от рельефа, но и от адгезии, упругости и затухания. Вследствие этого фазовое изображение может быть использовано для областей с различными свойствами. Например, для отображения распределения различных компонент в композитных материалах, распределения аморфной и кристаллической фаз. Изображение на рисунке 2.32 демонстрирует кристаллическую структуру образца полиэтиленоксида, полученного охлаждением расплава. Ламели развернуты под различными углами относительно поверхности. На концах и на поверхности ламелей видны гранулярные образования.

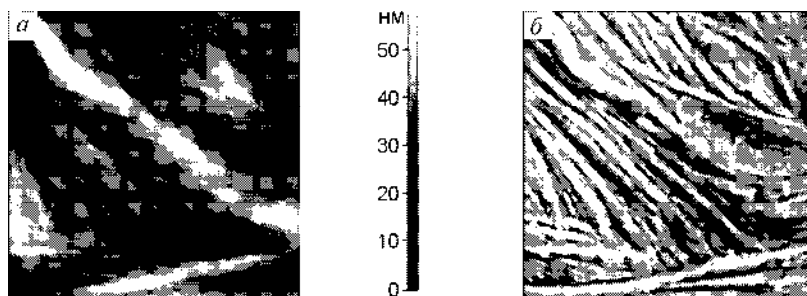


Рис. 2.32

Рельеф (а) и фазовое изображение (б) образца полиэтиленоксида (1000×1000 нм)

Для изучения локальной жесткости также используется **метод модуляции силы**. В этом случае в процессе сканирования поверхности образца с использованием контактного метода сканер за счет дополнительной модуляции напряжения на z-секции осуществляет модуляцию силы прижима зонда к поверхности. При этом наблюдается различный отклик кантилевера на участках поверхности с различной жесткостью. На рисунке 2.33 показаны рельеф и модуляционно-силовое изображение, полученные одновременно для образца двухкомпонентной ЛБ-пленки. Светлые области на рисунке 2.33б соответствуют более высоким амплитудам колебаний кантилевера, т. е. областям с более высокой твердостью. Это области полимеров. При изучении тонких пленок с использованием метода модуляции силы или микроскопии латеральных сил на результаты могут оказывать влияние свойства подложки.

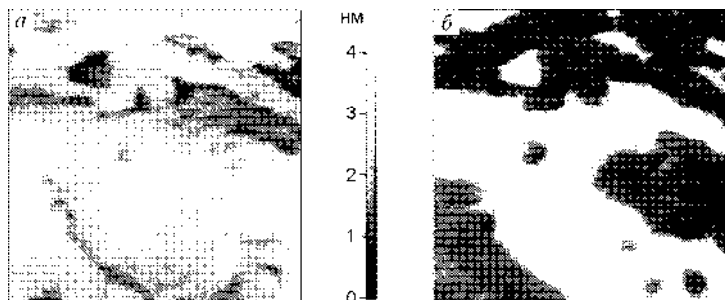


Рис. 2.33

Рельеф (а) и модуляционно-силовое изображение (б) двухкомпонентной пленки Ленгмюра — Блоджетт (2,8×2,8 нм)

Микроскопия адгезионных сил (МАС) позволяет отображать различия в адгезии. Зависимость изгиба кантилевера от положения пьезотрубки снимается в каждой точке сканируемой области. Распределение минимума на этой зависимости для полного сканированного изображения представляет информацию относительно различий в адгезии. На рисунке 2.34 изображены рельеф (рис. 2.34а) и МАС-изображение (рис. 2.34б) для образца двухкомпонентной ЛБ-пленки. Темные области (полимер) на рисунке 2.34б соответствуют большей адгезии. Эти адгезионные различия, наряду с контрастом модуляционно-силовых изображений, объясняют происхождение фазового контраста на рисунке 2.34б.

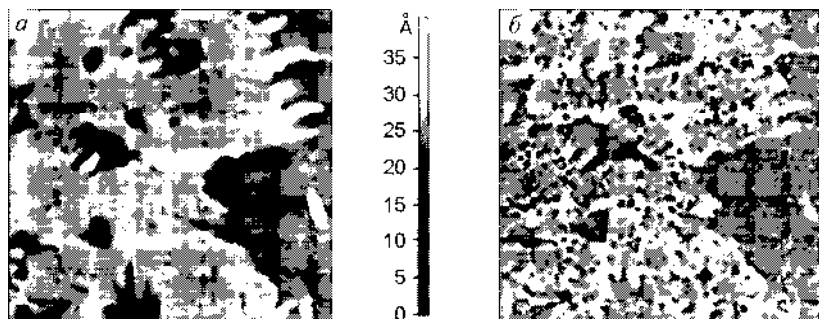


Рис. 2.34

*Рельеф (а) и распределение адгезионных сил (б)
для двухкомпонентной ЛБ-пленки (1,4×1,4 нм)*

Полуконтактные методы используют колеблющийся кантилевер в сканирующей силовой микроскопии (ССМ). Этот метод впервые был предложен Биннигом. В наиболее ранних экспериментальных реализациях зондовой микроскопии с колеблющимся кантилевером было продемонстрировано влияние градиентов сил на сдвиг резонансной частоты кантилевера и возможность бесконтактного сканирования поверхности образца.

Возможно сканирование поверхности образца не только в притягивающих, но и в отталкивающих силах. Только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы, т. е. контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний не является постоянным. Особенно это касается колебаний с большой амплитудой. Сканирование поверхности образца с колеблющимся таким образом кантилевером является не бесконтактным, а, скорее, прерывисто-контактным. Соответствующий метод ССМ — прерывисто-контактный или полуконтактный метод — довольно часто используется на практике.

«Ощущение» контактных отталкивающих сил в процессе сканирования приводит к дополнительному фазовому сдвигу колебаний кантилевера относительно возбуждающих колебаний пьезовибратора. Этот фазовый сдвиг зависит от характеристик материала образца. Регистрация и отображение фазового сдвига в процессе сканирования (метод отображения фазового контраста) широко используются в исследованиях наноструктурированных и неоднородных материалов.

Зондирование материалов возможно при резком уменьшении амплитуды колебаний кантилевера, причем не только в притягивающих, но и в отталкивающих силах. Относительно слабый сдвиг частоты колебаний под влиянием отталкивающих сил означает, что контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний не является постоянным. Только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы. Особенно это касается колебаний с большой амплитудой. Сканирование поверхности образца с колеблющимся таким образом кантилевером является не бесконтактным, а, скорее, прерывисто-контактным (рис. 2.35).

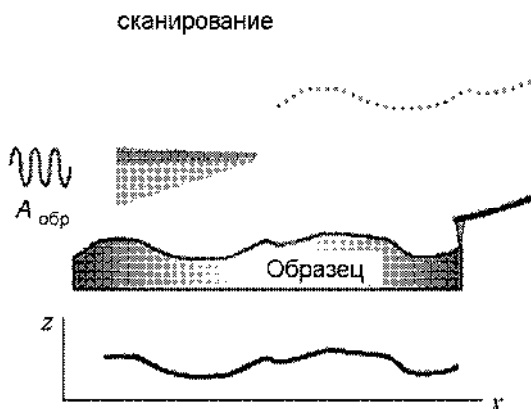


Рис. 2.35

*Схема получения изображения поверхности образца
полуконтактным методом*

Соответствующий метод сканирующей зондовой микроскопии — прерывисто-контактный метод — довольно часто используется на практике в исследованиях наноструктурированных и неоднородных материалов (рис. 2.36, 2.37).

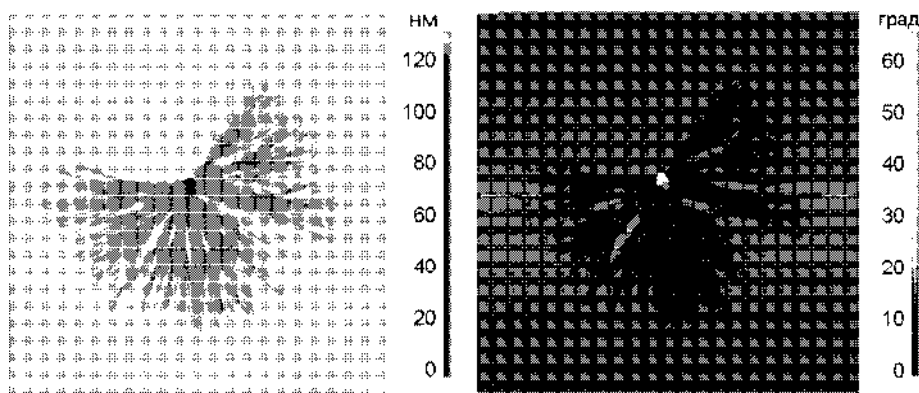


Рис. 2.36

Полуконтактный метод: углеродные нанотрубки, 12×12 нм

Прерывисто-контактный метод обладает определенными преимуществами по сравнению с контактными методами. Прежде всего при использовании этого метода давление кантилевера на поверхность образца существенно меньше,

что позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры и биоматериалы. Полуконтактный метод также более чувствителен к различным взаимодействиям с поверхностью, что позволяет ряд характеристик поверхности — распределение вязкости и упругости, электрических и магнитных доменов.

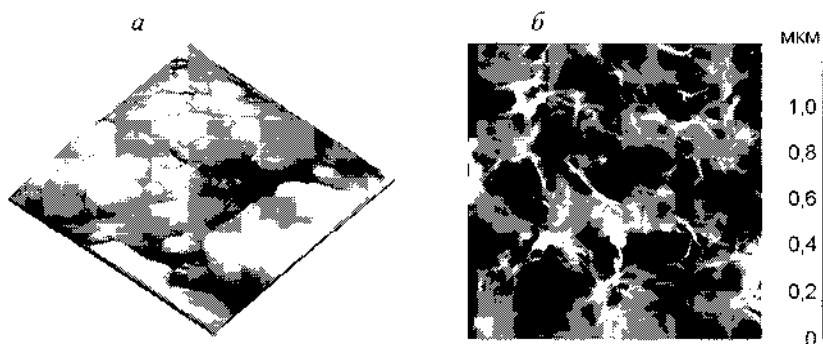


Рис. 2.37

Полуконтактный метод:

а — пленка TiO_2 , $2,5 \times 2,5$ нм; *б* — пленка полиоксибутирата, 20×20 нм.

Бесконтактная ССМ (БК ССМ), предложенная в 1987 г., обладает уникальными возможностями по сравнению другими методами зондовой микроскопии, такими как контактная ССМ и СТМ. Отсутствие сил отталкивания (присутствующих в контактной ССМ) в БК ССМ позволяет использовать ее в исследованиях «мягких образцов», при этом в БК ССМ, в отличие от СТМ, не требуется наличие проводящих образцов.

БК ССМ использует принцип определения «модуляции амплитуды». Соответствующая измерительная схема использует изменения амплитуды колебаний кантилевера A , обусловленные взаимодействием зонда с образцом. Эти изменения амплитуды A используются в качестве входного сигнала в системе обратной связи. Для получения сканированного изображения по методу БК ССМ необходимо прежде всего выбрать некую амплитуду A_{set} в качестве установки, при этом $A_{\text{set}} < A(f_{\text{set}})$, когда кантилевер находится вдали от поверхности образца (рис. 2.38).

Система обратной связи подводит кантилевер поближе к поверхности, пока его мгновенная амплитуда A не станет равной амплитуде A_{set} при заданной частоте возбуждения колебаний f_{set} . Начиная с этой точки, может начаться сканирование образца в плоскости x – y с удержанием системой обратной связи $A = A_{\text{set}} = \text{constant}$ для получения БК ССМ-изображения. Система обратной связи подводит кантилевер ближе к образцу (в среднем), если A_{set} уменьшается в какой-либо точке, и отодвигает кантилевер от образца (в среднем) если A_{set} увеличивается. В целом как следствие вышеизложенной модели в пределе малых A сканированное изображение может рассматриваться как рельеф постоянного градиента силы взаимодействия зонд — образец. Метод БК ССМ обладает тем преимуществом, что зонд не контактирует с образцом и поэтому

не разрушает его и не искажает его изображения, что позволяет использовать ее в исследованиях «мягких» непроводящих образцов (рис. 2.39).

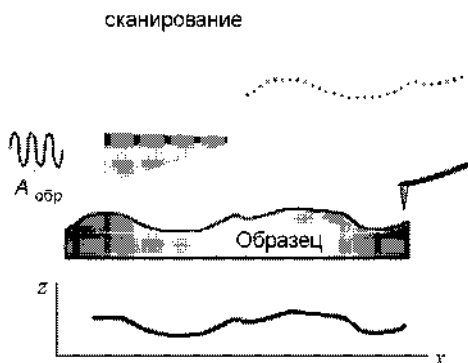


Рис. 2.38

Схема получения бесконтактного ССМ-изображения

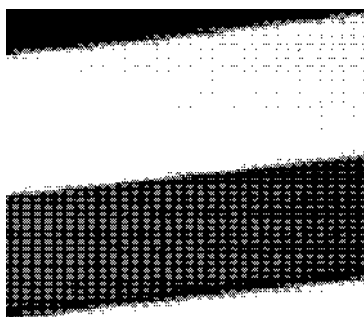


Рис. 2.39

Бесконтактный метод в изучении силикона, 3,9×3,9 нм

Многопроходные методики обычно используются в задачах, где необходимо определять иные, чем рельеф, данные, и при этом необходимо исключить влияние рельефа поверхности. В качестве примера приведено изображение линий сканирования поперек одного магнитного домена для различных начальных расстояний зонд — образец (рис. 2.40). Аналогичные методики используются для определения толщины пленки жидкости на поверхности твердой подложки, для наноманипуляций (для перемещения отдельных атомов), при проведении нанолитографических операций.

Первый проход может быть проведен с применением контактного или прерывисто-контактного метода. На втором проходе можно проводить измерения электрических сил или потенциалов, магнитных полей, диссипаций, распределений емкости. В некоторых случаях может быть необходимым и третий проход для исключения влияния не только рельефа, но и поверхностного электрического поля.

Первый проход проводится с помощью прерывисто-контактного метода (рис. 2.41). На втором проходе проводится измерение электрических сил или потенциалов.

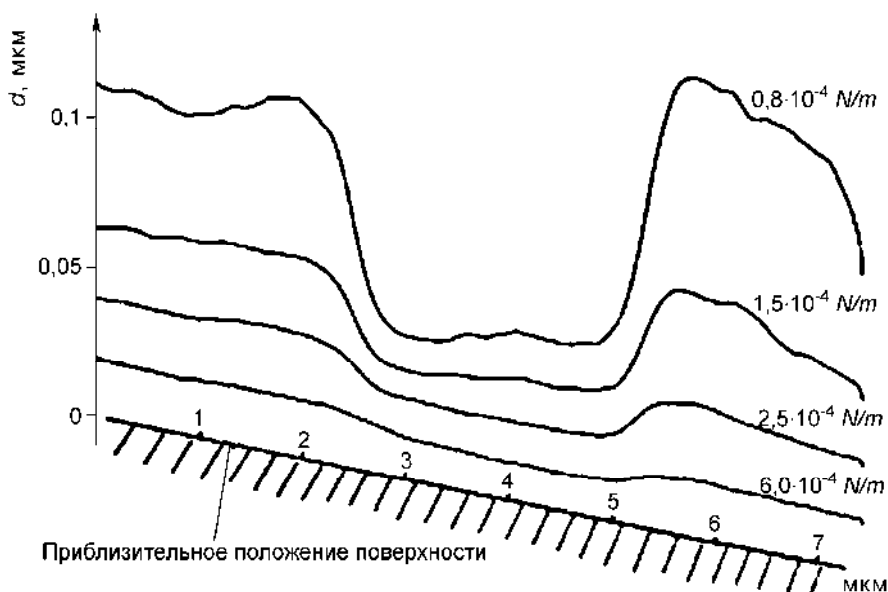


Рис. 2.40

Линии сканирования вдоль одиночного магнитного домена при постоянных градиентах сил, соответствующих различным начальным расстояниям зонд — образец

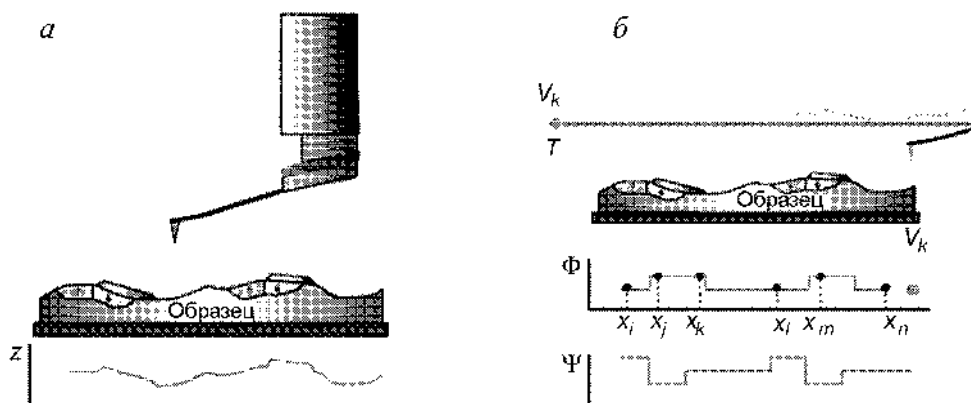


Рис. 2.41

Схема сканирования поперек одного магнитного домена для различных начальных расстояний зонд — образец:

а — первый проход при постоянной силе тока; б — второй проход при постоянной высоте.

2.4.3. Электросиловая микроскопия

Электросиловая микроскопия, в которой зонд и исследуемая поверхность образуют конденсатор ёмкостью C . На зонд наносится проводящее покрытие и подаётся переменное напряжение различной частоты. На поверхности возникает потенциал, зависящий от диэлектрических характеристик поверхности, что позволяет изучать состояние поверхности с высоким разрешением.

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом (рис. 2.42). Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке.

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение U_0 и переменное напряжение $U_{\sim} = U_1 \cdot \sin(\omega t)$. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд, так что на поверхности образца существует распределение потенциала $\varphi(x, y)$. Напряжение между зондом и поверхностью образца можно представить в виде:

$$U = U_0 + U_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y).$$

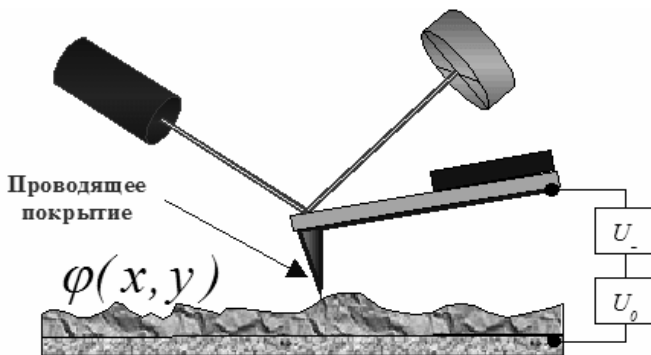


Рис. 2.42

Схема измерения электрического взаимодействия зонда с образцом

Система «зонд — образец» обладает некоторой электрической емкостью C , так что энергия такой системы может быть представлена в следующем виде:

$$E = \frac{CU^2}{2}.$$

Тогда электрическая сила взаимодействия зонда и образца равна

$$\vec{F} = -\text{grad}(E),$$

а ее Z -компонента может быть представлена в виде:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Детектирование амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω позволяет исследовать распределение вдоль поверхности величины $C'_z(x, y)$ — производной от емкости по координате z (так называемая емкостная микроскопия). С помощью этого метода можно изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образцов. Для получения высокого разрешения в данной методике необходимо, чтобы электрическая сила в системе «зондовый датчик — образец» определялась в основном взаимодействием между зондом и поверхностью.

Поскольку сама величина $\partial C/\partial z$ зависит от расстояния зонд — образец, для исследования диэлектрических свойств образцов применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования производится следующая процедура. На первом проходе с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте ω_0 , и снимается АСМ-изображение рельефа в полуконтактном режиме. Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние z_0 , между зондом и образцом подается переменное напряжение (на частоте $\omega - \omega_0$) и осуществляется повторное сканирование (рис. 2.43). На втором проходе датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. Поскольку в процессе сканирования локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения амплитуды колебаний кантилевера на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы «зонд — образец» вследствие изменения диэлектрических свойств образца.

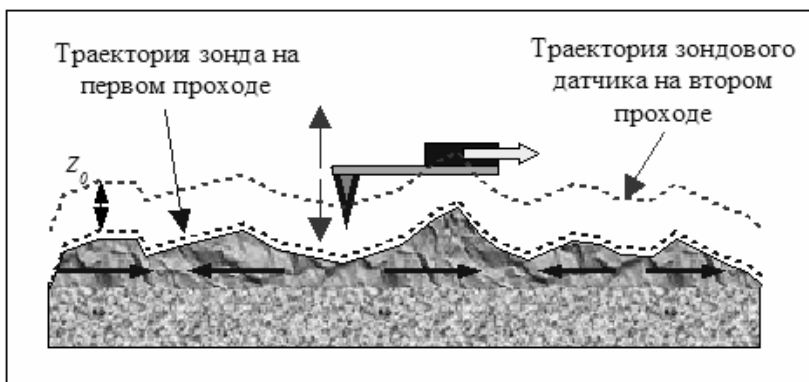


Рис. 2.43

Двухпроходная методика ЭСМ

Таким образом, итоговый ЭСМ-кадр представляет собой двумерную функцию $C'_z(x, y)$, характеризующую локальные диэлектрические свойства образца.

Детектирование сигнала на частоте ω позволяет изучать распределение поверхностного потенциала $\varphi(x, y)$ (так называемый метод Кельвина). Для этого при сканировании образца на втором проходе в каждой точке производится следующая процедура. С помощью перестраиваемого источника постоянного напряжения подбирается величина U_0 таким образом, чтобы амплитуда колебаний кантилевера на частоте ω становилась равной нулю. Это происходит в том случае, если $U_0 = \varphi(x, y)$ в данной точке поверхности. На рисунке 2.44 в качестве примера приведены АСМ-изображение рельефа поверхности и распределение поверхностного потенциала для композитной пленки, содержащей азобензол [38]. На изображении поверхностного потенциала выделяются молекулы азобензола, имеющие сильный дипольный момент.

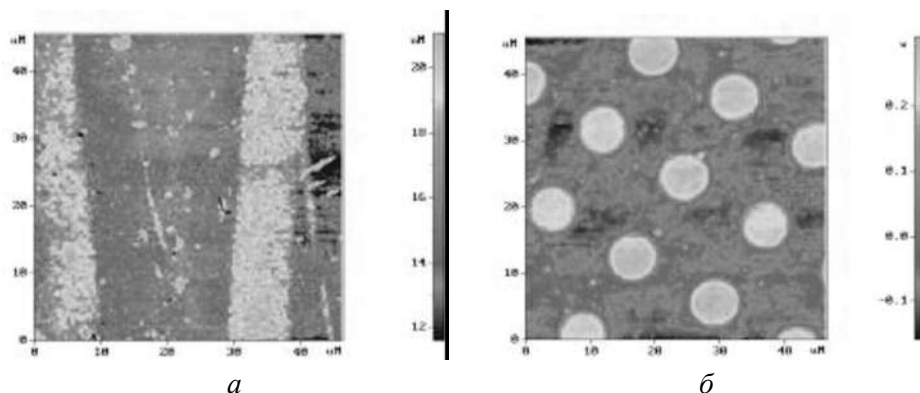


Рис. 2.44

Рельеф поверхности (а) и распределение поверхностного потенциала (б) пленки азобензола

2.4.4. Магнитно-силовая микроскопия

В магнитно-силовой микроскопии в качестве зонда используется микромагнит, имеющий вид заострённой иглы, которую перемещают над поверхностью образца, регистрируя силы взаимодействия между ними (рис. 2.45).

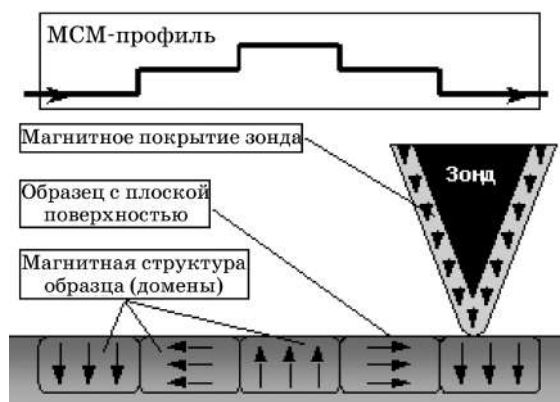


Рис. 2.45

Схема работы магнитно-силового микроскопа. МСМ-профиль отображает магнитную структуру поверхностного слоя образца

Полученные на магнитно-силовом микроскопе (МСМ) данные отображают пространственные вариации магнитных сил на поверхности образца. Особенностью конструкции МСМ является то, что острие сканирующей иглы покрывается тонкой ферромагнитной пленкой. Такой микромагнит перемещают вблизи поверхности образца, регистрируя силы взаимодействия заостренной иглы с образцом. МСМ работает в бесконтактном режиме и детектирует изменения в резонансной частоте измерительной консоли, обусловленные изменениями магнитного поля в зазоре между острием сканирующей иглы и образцом. МСМ может визуализировать естественно встречающиеся и свободно записанные доменные структуры в магнитных материалах.

Для перемещения острия относительно исследуемой поверхности используется прецизионный трехкоординатный микроманипулятор. Обычно в зондовой микроскопии такой манипулятор изготавливают из пьезокерамической трубки с системой электродов. При подаче напряжения на электроды трубка может изгибаться, удлиняться или укорачиваться, производя тем самым перемещение образца (или иглы) по трем координатам X , Y и Z . В зависимости от размеров пьезотрубки максимальное перемещение образца может быть обеспечено в диапазоне от единиц до сотни микрон. Точность позиционирования такого манипулятора достигает сотых долей нанометра. Зондирующее острие располагают на упругой микроминиатюрной консоли (кантилевере), по изгибу которой, регистрируемому, например, с помощью оптической системы, можно определять силу взаимодействия между острием и поверхностью.

Квазистатические методики МСМ

МСМ-изображение поверхности образцов, имеющих слабо развитый рельеф поверхности, получают следующим образом. Во время сканирования зондовый датчик перемещается над образцом на некотором расстоянии $h = \text{const}$. При этом величина изгиба кантилевера, регистрируемая оптической системой, записывается в виде МСМ-изображения $F(x, y)$, представляющего собой распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

Для МСМ-исследований магнитных образцов с сильно развитым рельефом поверхности применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования производится следующая процедура. На первом проходе снимается АСМ-изображение рельефа в контактном или полуконтактном режиме: игла движется по поверхности образца в контакте с ним, при этом компьютер запоминает ее траекторию, которая в этом случае соответствует профилю исследуемой поверхности. Магнитные свойства образца, если пренебречь деформациями поверхности (они обычно невелики), не оказывают влияния на наблюдаемую траекторию.

Затем зондовый датчик отводится от поверхности на расстояние z_0 (10–50 нм) и осуществляется повторное сканирование (рис. 2.46). Расстояние z_0 такое, чтобы сила Ван-дер-Ваальса была меньше силы магнитного взаимодействия. На втором проходе датчик перемещается над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца. При таком движении на иглу, расположенную на микроконсоли, действуют уже не контактные силы, как в первом случае, так как универсальное вандерваальсово притяжение затухает и остаются только более дальнедействующие магнитные силы. Поскольку в этом случае локальное расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке постоянно, изменения изгиба кантилевера в процессе сканирования связаны с неоднородностью магнитных сил, действующих на зонд со стороны образца, и отклонение иглы от заранее обусловленной траектории будет определяться именно магнитными свойствами образца. Итоговый МСМ-кадр представляет собой двумерную функцию $F(x, y)$, характеризующую распределение силы магнитного взаимодействия зонда с образцом.

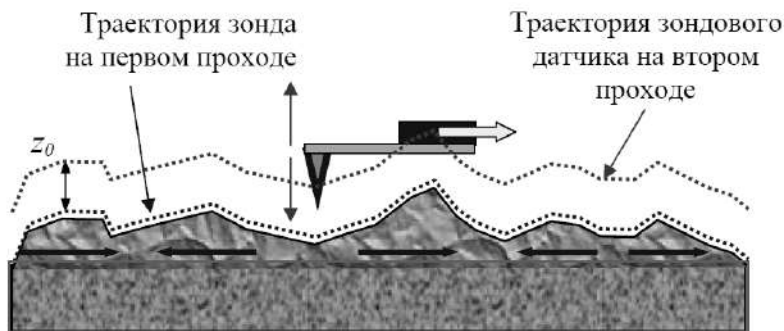


Рис. 2.46

Двухпроходная методика получения МСМ изображения

Применение *колебательных методик* в магнитно-силовой микроскопии позволяет реализовать большую (по сравнению с квазистатическими методиками) чувствительность и получать более качественные МСМ-изображения образцов. Наличие градиента силы приводит к изменению резонансной частоты. Данные изменения резонансных свойств системы используются для получения информации о неоднородном распределении намагниченности на поверхности образцов. В случае магнитного взаимодействия зонда с поверхностью сдвиг резонансной частоты колеблющегося кантилевера будет определяться производной по координате z от величины F_z . Поэтому в реальных экспериментах для достижения максимальной чувствительности кантилевер приводят в состояние резонанса (с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте ω вблизи резонанса). Для получения МСМ-изображения поверхности используется двухпроходная методика: первый проход отслеживает профиль и записывает рельеф поверхности в режиме прерывистого контакта (полуконтактный режим), на втором проходе зондовый датчик движется над образцом по траектории, соответствующей рельефу, так, что расстояние между ним и поверхностью в каждой точке равно величине $z_0 = \text{const}$, определяемой оператором. Регистрация в процессе измерений амплитуды, фазы или частоты колебаний дает более точную информацию о магнитных включениях (доменах, кластерах) в исследуемом объекте. Контраст на МСМ-изображениях связан в конечном итоге с распределением намагниченности в образце. Экспериментальное МСМ-изображение упорядоченного массива магнитных частиц эллиптической формы приведено на рисунке 2.47.

Магнитно-силовой микроскоп нашел практическое применение при разработке и конструировании магнитных носителей информации — магнитных лент, винчестеров, магнитооптических дисков и пр. Он позволяет увидеть в материале отдельные магнитные области (до 10 нм).

Изображения, полученные с помощью МСМ, содержат информацию как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. Какая информация преобладает на изображении, зависит от величины расстояния между острием и поверхностью, потому что межатомная магнитная сила существует при больших зазорах, чем это наблюдается для вандерваальсовой силы. Если острие

находится близко к поверхности (< 10 нм), то в режиме работы стандартного бесконтактного АСМ на изображении будет отражена преимущественно топография. При увеличении зазора между острием и образцом (примерно до 30–300 нм) влияние топографии снижается и становятся видны магнитные эффекты. Анализируя ряд изображений, полученных при различной высоте острия над поверхностью, можно успешно разделить магнитные эффекты от влияния топографии. Подобное поведение характерно также и для электростатических сил.

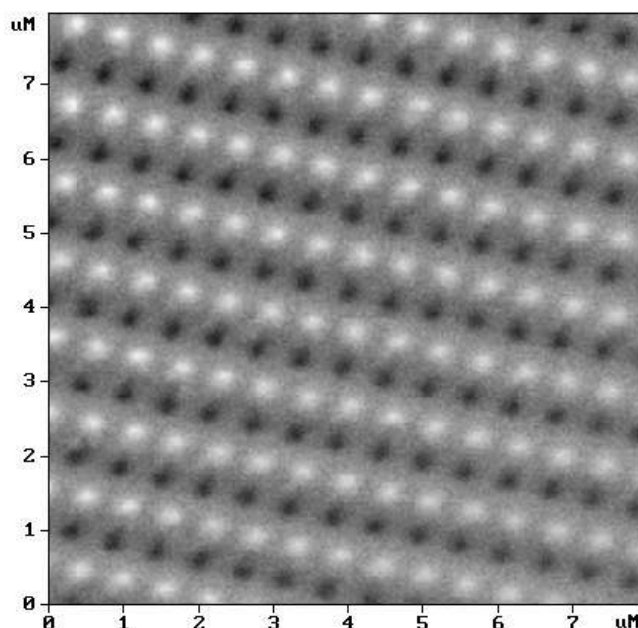


Рис. 2.47

МСМ-изображение массива магнитных наночастиц, сформированных методом интерференционного лазерного отжига пленок Fe–Cr

2.4.5. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия

Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией света. Одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, устанавливающего минимальный размер (R) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны λ :

$$R \approx \frac{\lambda}{2n},$$

где n — показатель преломления среды. Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка 200÷300 нм. В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с

дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше.

Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ, БОМ) был изобретен Дитером Полем (лаборатория фирмы IBM, г. Цюрих, Швейцария) в 1982 г. сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В основе работы данного прибора лежит явление прохождения света через субволновые диафрагмы (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения). При прохождении света через субволновое отверстие электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру (рис. 2.48).

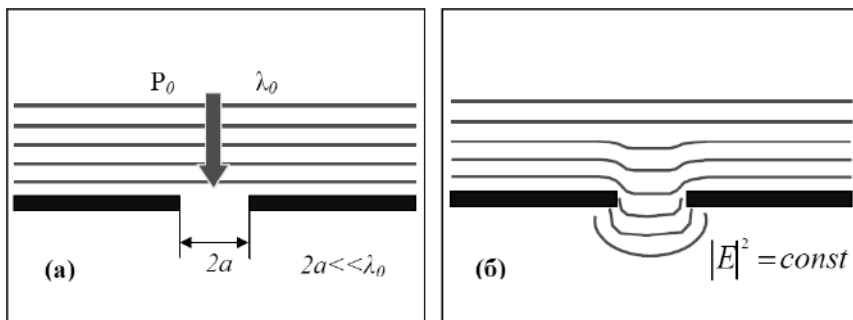


Рис. 2.48

Прохождение света через отверстие в экране с субволновой апертурой (а), линии постоянной интенсивности оптического излучения в области субволнового отверстия (б)

Непосредственно за отверстием на расстояниях менее $100a$ (радиуса апертуры) располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует в основном в виде эванесцентных (не распространяющихся) мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы. В области расстояний, превышающих $100a$, располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Мощность излучения за субволновой диафрагмой в дальней зоне может быть оценена по следующей формуле:

$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^2 W_0,$$

где k — волновой вектор; W_0 — плотность мощности падающего излучения. Оценки показывают, что для излучения с длиной волны порядка $\lambda = 500$ нм и диафрагмы с отверстием ~ 5 нм мощность излучения в дальней зоне составляет по порядку величин 10^{-10} от мощности падающего излучения. Поэтому на первый взгляд кажется, что использование малых отверстий для построения растровых оптических изображений исследуемых образцов практически невозможно. Однако если поместить исследуемый объект непосредственно за отверстием в ближней зоне, то вследствие взаимодействия эванесцентных мод с образцом часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптическим фотоприемником. В результате ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется

в виде распределения интенсивности оптического излучения в зависимости от положения диафрагмы. Контраст на БОМ-изображениях определяется процессами отражения, преломления, поглощения и рассеяния света, которые, в свою очередь, зависят от локальных оптических свойств образца.

Таким образом, с физической точки зрения сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия основана на присутствии в дальней зоне излучения вполне идентифицируемых следов взаимодействия света с микрообъектом, находящимся в ближнем световом поле, которое локализовано на расстояниях много меньших длины волны. В техническом смысле БОМ сочетает элементы обычной оптики и сканирующей зондовой микроскопии.

Отличительным элементом ближнепольных приборов является оптический зонд (рис. 2.49а), обычно представляющий собой заостренное оптическое волокно, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла. Наиболее широкое применение нашли БОМ с зондами на основе оптического волокна, представляющего собой аксиально-симметричный оптический волновод из материалов с отличающимися показателями преломления (рис. 2.49б). При сканировании зонд собирает оптическую информацию с поверхности образца с разрешением, равным диаметру апертуры. Оптическое волокно состоит из сердцевины и оболочки. Снаружи волокно покрывается защитным слоем. Сердцевина и оболочка изготавливаются, как правило, из особого кварцевого стекла. При этом стекло, используемое для оболочки, имеет меньший показатель преломления, чем стекло для сердцевины. (На практике показатель преломления стекла регулируется с помощью легирующих добавок, так что коэффициенты преломления сердцевины и оболочки различаются на величины порядка 1%.) Такая система, вследствие явления полного внутреннего отражения, позволяет локализовать оптическое излучение в области сердцевины и практически без потерь транспортировать его на большие расстояния.

На практике используется несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации БОМ показаны схематично на рисунке 2.50. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда. Такая схема позволяет получить максимальную мощность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 2.50а), так и на просвет (рис. 2.50б). Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация БОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии.

В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда.

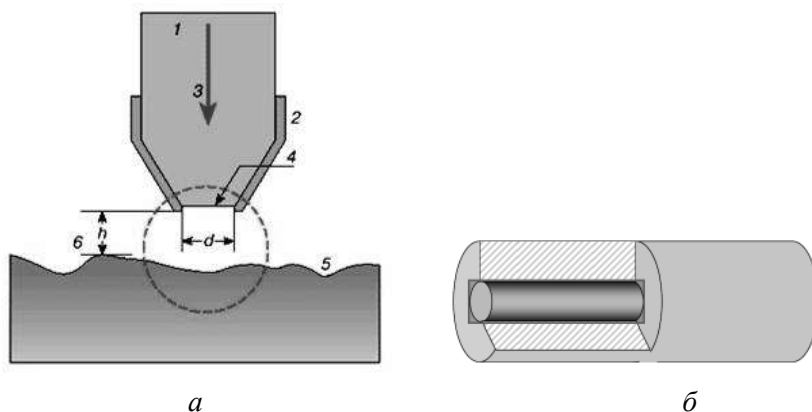


Рис. 2.49

Схема волоконно-оптического ближнепольного зонда (а),
схематическое изображение строения оптического волокна (б):

1 — заострённое оптическое волокно; 2 — металлическое (защитное) покрытие; 3 — проходящее через зонд излучение; 4 — выходная апертура зонда, $d \ll \lambda$; 5 — поверхность исследуемого образца и расстояние до зонда, $h \ll \lambda$. Штрихами очерчена область ближнепольного контакта.

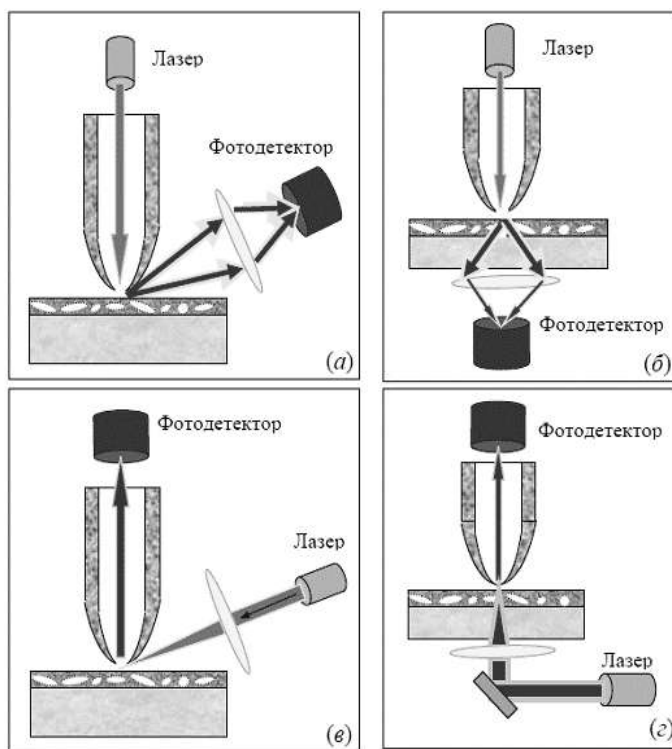


Рис. 2.50

Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа

На рисунке 2.51 в качестве примера приведено АСМ/БОМ-изображение полупроводниковой структуры InAs/GaAs с квантовыми точками, полученное с помощью микроскопа, работающего по схеме, показанной на рисунке 2.50а.

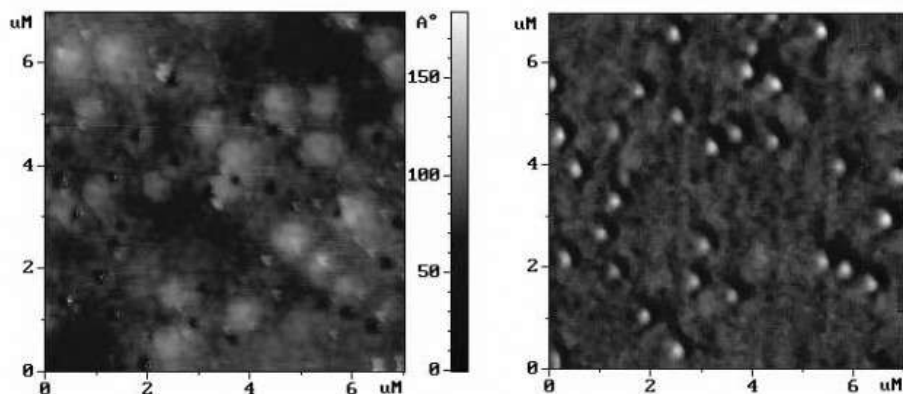


Рис. 2.51

Shear force АСМ-изображение рельефа поверхности (слева) и ближнепольное оптическое изображение (справа) образца с квантовыми точками InAs

2.5. Оптические методы

К числу наиболее часто применяемых оптических методов анализа дисперсных систем относятся: микроскопия (оптическая, ультра и лазерная), нефелометрия, турбидиметрия и двойное лучепреломление.

Дисперсионный анализ можно осуществить путем непосредственного измерения размеров частиц и подсчета их числа при помощи оптического микроскопа.

Достаточно точные результаты дисперсионного анализа при помощи микроскопа могут быть получены для частиц диаметром более 0,2 мкм.

Для повышения точности дисперсионного анализа частицы дисперсной фазы фотографируют или проектируют в поле зрения микроскопа на фотодиодную матрицу и применяют ряд цифровых методов автоматического счета числа и размеров частиц.

Ультрамикроскопия позволяет определить концентрацию и размер частиц в диапазоне от 10 до 200 нм. С помощью ультрамикроскопа регистрируются не сами частицы, а рассеянный свет от этих частиц. На рисунке 2.52 приведена упрощенная принципиальная схема ультрамикроскопа. Рассеяние света показано в отношении одной частицы 3, которая испытывает воздействие падающего света 2. Интенсивность рассеянного света максимальна в направлении, перпендикулярном падающему свету. На фоне черного экрана 1 эта интенсивность фиксируется устройством 6.

Число отблесков рассеянного света соответствует числу частиц N , и если известна массовая концентрация частиц n_M , можно подсчитать их объем:

$$V = n_M V_d / N \rho,$$

где V_d — объем дисперсной системы; ρ — плотность материала частиц.

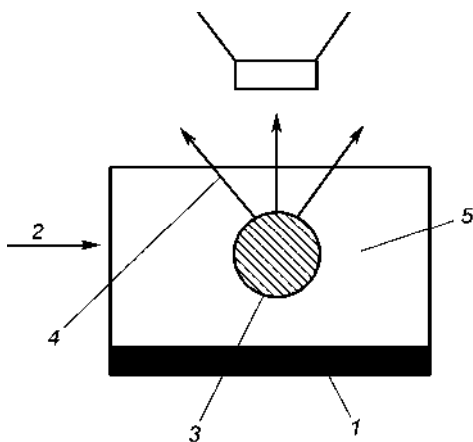


Рис. 2.52

Упрощенная принципиальная схема ультрамикроскопа

Радиус сферической или эквивалентной ей частицы равен

$$r = \sqrt[3]{3V / 4\pi}.$$

В поточном ультрамикроскопе Дерягина и Власенко поток частиц проходит через специальную кювету в направлении оси микроскопа. Подсчет частиц производят с помощью фотоумножителя; каждый отблеск выдает электрический импульс и фиксируется счетчиком, сила тока зависит от интенсивности отблесков, которая позволяет определить не только число, но и размер частиц. Если поток частиц пропустить через электрическое поле, под действием которого происходит ориентация несферических частиц (палочкообразных, пластинчатых и др.), то по интенсивности рассеянного света можно определить их форму и размер.

К числу наиболее распространенных и довольно простых методов определения размеров частиц относятся нефелометрия и турбидиметрия. При прохождении света интенсивностью J_0 через дисперсную систему происходит рассеяние света интенсивностью J_p и поглощение света, равное $(J_0 - J_p)$. Нефелометрия основана на изменении интенсивности рассеянного света, а турбидиметрия — оптической плотности.

Нефелометрический метод основан на способности высокодисперсных частиц рассеивать свет, согласно уравнению Рэлея, и на изменении интенсивности рассеянного света исследуемой дисперсной системы и эталонного образца (с известной концентрацией или размерами частиц).

Схема нефелометра приведена на рисунке 2.53.

Кювету 3 заполняют исследуемой системой, а кювету 2 — эталоном. При освещении источником света 1 высокодисперсные системы в этих кюветах рассеивают свет с различной интенсивностью.

Свет, рассеянный в направлении, перпендикулярном падающему, с помощью призм 5 падает в окуляр 6. Затем уравнивают интенсивности рассеянного света от эталонной и исследуемой систем. Для этого изменяют объем систем за счет различного положения кювет 2 и 3 по отношению к неподвижным экра-

нам 4. При этом интенсивности освещения правой и левой половинок окуляра 6 должны совпадать. В результате интенсивность рассеянного света эталоном (J_p)_э будет равна интенсивности рассеянного света исследуемой системы (J_p)_и.

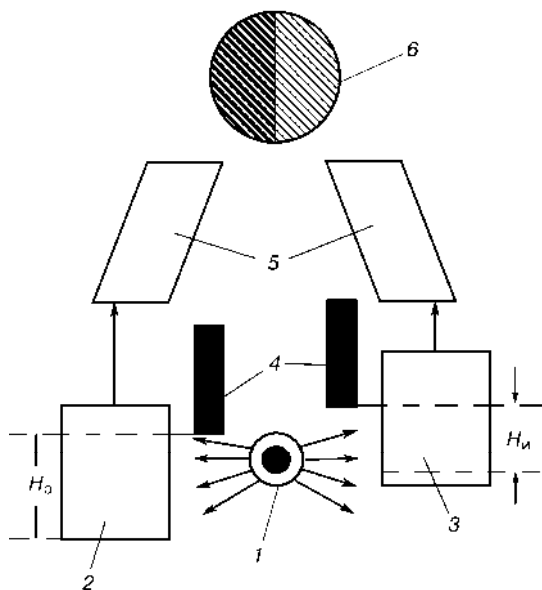


Рис. 2.53

Схема нефелометра

Интенсивность рассеяния света будет пропорциональна высоте освещенной части кюветы H . В случае нефелометрического определения размеров частиц суспензий с одинаковой концентрацией получим

$$r_{и}^3 H_{и} = r_{э}^3 H_{э} \Rightarrow r_{и} = r_{э} \sqrt[3]{H_{э} / H_{и}}.$$

Значения $H_{э}$ и $H_{и}$ определяют на основе измерений; зная размер частиц эталонной системы, рассчитывают размер частиц исследуемой системы. Подобная методика применима к монодисперсным системам или близким к ним.

При помощи нефелометрии можно определить концентрацию частиц. В этом случае состав и размер частиц эталонной и исследуемой систем должны быть одинаковыми.

Турбидиметрический метод дисперсионного анализа основан на изменении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. В отличие от нефелометрии, когда проходящий свет направлен перпендикулярно образцам и рассеивается, в турбидиметрии направление света параллельно образцам. Метод основан на определении оптической плотности эталонного и исследуемого образцов.

При прохождении света через дисперсную систему происходит его поглощение и рассеяние. В результате изменяется оптическая плотность. Оптическая плотность двух золей с одинаковым размером частиц, но различной массовой концентрации эталонной и испытуемой систем, прямо пропорциональна их концентрации. При одной и той же массовой концентрации сравни-

ваемых систем размеры частиц прямо пропорциональны их оптической плотности. По величине оптической плотности методом сравнения исследуемой системы с эталонной можно определить размер частиц или их концентрацию (соответственно при одинаковой концентрации или одних и тех же размерах частиц исследуемой и эталонной систем). Таким образом, нефелометрия и турбидиметрия позволяют определить размер частиц и их концентрацию.

Форму и концентрацию частиц неправильной формы можно определить методом **двойного лучепреломления**. Оно возникает в текущем потоке жидкости, когда под действием гидродинамических сил происходит ориентация не-сферических частиц. По углу ориентации частиц в потоке и изменению показателя преломления в двух направлениях определяют форму и размер частиц дисперсной фазы.

Список литературы

1. *Андриевский, Р. А.* Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, Р. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.
2. *Бурштейн, Э.* Туннельные явления в твердых телах / Э. Бурштейн, С. Лундквист. — М. : Мир, 1973.
3. *Васильев, С. Ю.* Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего микроскопа / С. Ю. Васильев, А. В. Денисов // Журнал технической физики. — 2000. — Т. 70, № 1.
4. *Вольф, Е.* Принципы электронной туннельной спектроскопии. — Киев : Наукова думка, 1990. — 454 с.
5. *Давидович, Г. Н.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : пер. с англ. / Г. Н. Давидович, А. Г. Богданов. — М., 1984. — Т. 1, 2.
6. Современные проблемы нанотехнологии : учебно-методический комплекс / А. А. Попович, И. Н. Мутылина, Т. А. Попович [и др.]. — Владивосток : Изд-во ДВГТУ, 2008. — 405 с.
7. *Шиммель, Г.* Методика электронной микроскопии : пер. с нем. — М., 1972.
8. *Штанский, Д. В.* Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях // Российский химический журнал. — 2002. — Т. XLVI, № 5. — С. 82–87.
9. *Штанский, Д. В.* Состав, структура и свойства Ti–Si–C–N-покрытий, осажденных при распылении СВС-мишеней / Д. В. Штанский, Е. А. Левашов, А. Н. Швейко, Дж. Дж. Мур // Известия вузов. Цветная металлургия. — 1999. — № 3. — С. 49.
10. *Alexandrov, I. V., Valiev, R. Z.* // Philos. Mag. B. — 1996. — Vol. 73, № 6. — P. 861.
11. *Ajayan, P. M.* // Chem. Rev. — 1999. — Vol. 99. — P. 1787.
12. *Chopra, N. G., Luyken, R. J., Cherrey, K.* [et al.] // Science. — 1995. — Vol. 269. — P. 966.

13. *Binnig, G.* Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helv. Phys. Acta.* — 1982. — Vol. 55. — P. 726.
14. *Chen, Y., Lee, K. W., Chiou, W.* [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* — 2001. — Vol. 146–147. — P. 209.
15. *Christiansen, S., Albrecht, M., Stunk, H. P.* [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. B.* — 1998. — Vol. 16 (1). — P. 19.
16. *Golberg, D., Bando, Y., Bourgeois, L.* [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, № 13. — P. 1979.
17. *Golberg, D., Bando, Y.* // *Ibid.* — 2001. — Vol. 79. — P. 415.
18. *Golberg, D., Bando, Y., Kurashima, K.* [et al.] // *Solid State Commun.* — 2000. — Vol. 116. — P. 1.
19. *Iijima, S.* // *Nature (London).* — 1991. — Vol. 354. — P. 56.
20. *Simmons, J. G.* Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.* — 1963. — Vol. 34. — P. 1793.
21. *Jonson, K. L.* Contact mechanics. — Cambridge : Cambridge University press, 1995.
22. NT-MDT. Руководство пользователя Solver P47.
23. *Magonov, S. N.* Scanning force microscopy of polymers and related materials // *VMS B.* — 1996. — Vol. 38 (1). — P. 143–182.
24. *Magonov, S. N.* Surface Analysis with STM and AFM. Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. — Weinheim: VCH, 1996. — 323 p.
25. Transparent thin films of multiwalled carbon nanotubes self-assembled on polyamide 11 nanofibers / M. Havel, K. Behler, G. Korneva [et al.] // *Advanced Functional Materials*, — 2008. — Vol. 18. — P. 2322–2327.
26. *Muhr, H.-J., Krumeich, F., Schünholzer, U. P.* [et al.] // *Adv. Mater.* — 2000. — Vol. 12. — P. 231.
27. *Parilla, P. A., Dillon, A. C., Jones, K. M.* [et al.] // *Nature (London).* — 1999. — Vol. 397. — P. 114.
28. *Shtansky, D. V., Tsuda, O., Ikuhara, Y.* [et al.] // *Acta Mater.* — 2000. — Vol. 48. — P. 3745.
29. *Shtansky, D. V., Ikuhara, Y., Kulinich, S. A.* [et al.] // *J. Mater. Res.* — 2001. — Vol. 16, № 8. — P. 2271.
30. *Tenne, R., Margulis, L., Genut, M.* [et al.] // *Nature (London).* — 1992. — Vol. 360. — P. 444.
31. *Thomas, G. J., Siegel, R. W., Eastman, J. A.* // *Scr. met. Mater.* — 1990. — Vol. 24. — P. 201.
32. *Tavares, C. J., Rebouta, L., Riviere, J. P.* [et al.] // *Thin Solid Films.* — 2001. — Vol. 398–399. — P. 397.
33. *Thomas, J., Weston, N. E., O'Connor, T. E.* // *J. Am. Chem. Soc.* — 1963. — Vol. 84. — P. 4619.
34. *Shtansky, D. V., Levashov, E. A., Sheveiko, A. N.* [et al.] // *Metall. Mater. Trans. A.* — 1999. — Vol. 30. — P. 2439.

35. Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J. [et al.] // Science. — 2000. — Vol. 287. — P. 637.
36. Zhang, Y., Ichihashi, T., Landree, E. [et al.] // Ibid. — 1999. — Vol. 285. — P. 1719.
37. US Pat. 5092163. Precision small scale force sensor / R. D. Young. — 1990.
38. Scanning Kelvin microscopy as a tool for visualization of optically induced molecular switching in azobenzene self assembling films / B. Stiller, P. Karageorgiev [et al.] // Surf. Interface Anal. — 2000. — № 30. — P. 549–551.
39. Наблюдение лазерно-индуцированных локальных модификаций магнитного порядка в слоях переходных металлов / А. М. Алексеев, Ю. В. Вережкин, Н. В. Востоков [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2001. — № 73. — P. 214.
40. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учебное пособие. — Н. Новгород : Институт физики микроструктур РАН, 2004. — 110 с.
41. Durig, U. Near-field optical-scanning microscopy / U. Durig, D. W. Pohl, F. Rohrer // J. Appl. Phys. — 1986. — Vol. 59 (10). — P. 3318–3327.
42. Pohl, D. W. Optical spectroscopy: image recording with resolution $\lambda/20$ / D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz // Appl. Phys. Lett. — 1984. — Vol. 44. — P. 651–653.
43. Courjon, D. Near field microscopy and near field optics / D. Courjon, C. Bainier // Rep. Prog. Phys. — 1994. — Vol. 57. — P. 989–1028.

Глава 3

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ОБЪЕМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

3.1. Основные методы получения консолидированных наноматериалов

Объемные наноструктурные материалы — это твердые тела с наноразмерной микроструктурой. Их основными элементами являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы в виде порошков. Эти элементы структуры могут быть разупорядочены по отношению друг к другу, иначе говоря, их оси симметрии ориентированы случайно, а положение в пространстве не обладает никакой симметрией. Частицы также могут быть упорядоченными, создавая решетку, обладающую симметрией.

Есть два способа изготовления наноструктур — например, транзисторов, интегральных схем памяти или отдельных частиц.

Во-первых, можно поступить традиционным способом (за рубежом его принято именовать *top-down* — «сверху вниз»). Это значит, надо взять заготовку и вырезать из нее травлением или экспонированием интересующий нас элемент. Впрочем, каким бы способом мы это ни делали, мы уничтожаем часть заготовки, превращаем ее в отходы производства. Во-вторых, можно использовать преимущества нанотехнологии и идти совершенно иным путем — *bottom-up* («снизу вверх»), ведь при определенной температуре или под действием электромагнитного поля атомы и молекулы самоорганизуются и образуют наноструктуры. Надо лишь выбрать начальные условия, и тогда мы получим то, что нам нужно — наше дальнейшее участие в производственном процессе не требуется.

Разнообразны как методы изготовления наноматериалов, так и особенности их структуры. В таблице 3.1 приведены основные методы получения консолидированных наноматериалов. На рисунке 3.1 изображены основные, по Глейтеру, типы структуры нанокompозитов.

Таблица 3.1

Основные методы получения консолидированных наноматериалов

Метод получения	Основные разновидности	Объекты
Порошковая технология	Метод Глейтера (газофазное осаждение и компактирование) Электроразрядное спекание Горячая обработка давлением Воздействие высоких статических и динамических давлений Спекание с контролируемой скоростью нагрева	Элементы, сплавы, соединения
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование Деформация кручением при высоких давлениях Обработка давлением многослойных композитов Фазовый наклеп	Металлы и сплавы

Метод получения	Основные разновидности	Объекты
Кристаллизация из аморфного состояния	Воздействие обычных и высоких давлений	Аморфные вещества
Пленочная технология	Химическое осаждение Физическое осаждение Электроосаждение Золь-гель технология	Элементы, сплавы, соединения

Форма	Химический состав и распределение компонентов		
	статистическое		матричное
	идентичные границы	неидентичные границы	
Пластиначатая			
Столбчатая			
Равноосная			

Рис. 3.1

Классификация нанокристаллических материалов (по Г. Глейтеру)

Несмотря на разнообразие, можно отметить две общие проблемы, решение которых играет важную роль в разработке новых наноматериалов с оптимальными свойствами. Прежде всего это проблема размерных эффектов. Выявление механизма и роли размерных эффектов важно применительно ко всем разновидностям наноматериалов.

Столь же значима и проблема их стабильности, ибо изменение наноструктуры в термических, химических, деформационных и радиационных полях может приводить к частичной или полной деградации свойств наноматериалов. Термическая стабильность мелкозернистых наноструктур обусловлена задерживающей ролью тройных стыков, доля которых существенно возрастает с уменьшением размера зерен.

Основным назначением конструкционных материалов является необходимость выдерживать механическую нагрузку в течение заданного времени при определенных условиях эксплуатации. При этом желательно, чтобы конструкционные материалы обеспечивали минимизацию массы конструкции, ее функциональность и экономичность.

Основными характеристиками конструкционных материалов являются: модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности

напряжений для острых концентраторов и трещин K_{Ic}). В отличие от модуля Юнга, который мало зависит от структуры материала, все остальные характеристики структурочувствительны, т. е. могут управляться посредством целенаправленного изменения структуры, в частности изменением номенклатуры и концентрации структурных дефектов, размером зерен, ячеек и других субструктурных единиц.

Типичная обобщенная зависимость прочностных показателей от концентрации структурных дефектов показана на рисунке 3.2.

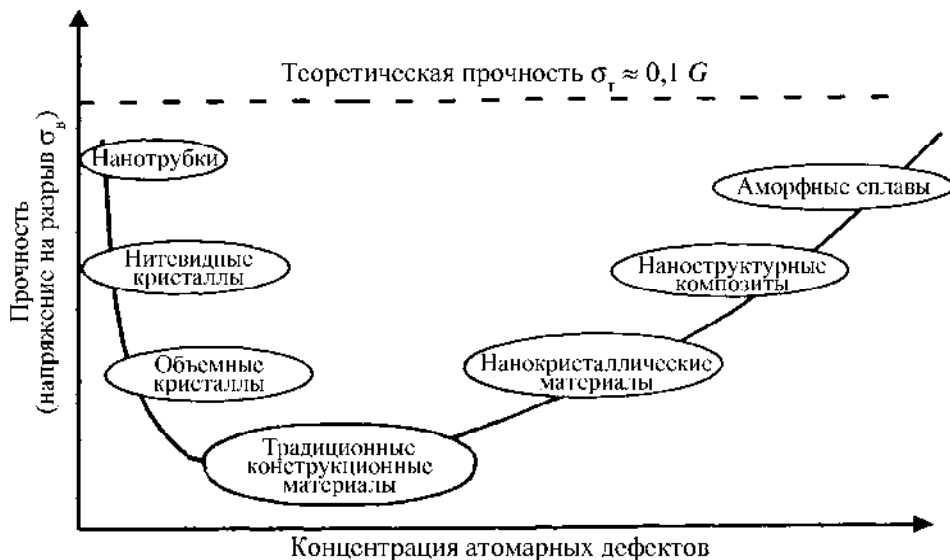


Рис. 3.2

Схематическая зависимость прочности материалов от концентрации атомарных дефектов, демонстрирующая два принципиально возможных пути улучшения прочностных характеристик: за счет уменьшения и за счет увеличения числа дефектов структуры:

G — модуль сдвига.

Она имеет вид кривой с минимумом в области, где, к несчастью, располагается большинство традиционных конструкционных материалов (стали, чугуны, бронзы, алюминиевые сплавы и т. д.). Из этого следует, что для улучшения физико-механических характеристик можно использовать обе восходящие ветви этой зависимости, т. е. или резко уменьшать число атомарных дефектов в решетке, приближаясь к идеальному порядку (монокристаллы, усы, нанотрубки), или, напротив, увеличивать их число, стремясь к нанокристаллическому или аморфному состоянию материала.

Одностороннее повышение предела текучести и прочности обычно приводит к охрупчиванию материала, т. е. к снижению K_{Ic} , или деформации до разрушения. Поэтому основная задача материаловедения — обеспечение одновременно высоких характеристик прочности и трещиностойкости.

Наноструктурные материалы могут обеспечить оптимальное сочетание этих свойств, причем положительный эффект достигается не благодаря дорогостоящим легирующим элементам, а только путем изменения структуры. Это улучшает многие технико-экономические показатели изделия одновременно. Действительно, рост допускаемых во время эксплуатации напряжений σ_d при предельной нагрузке P_{\max} позволяет уменьшить сечение элементов конструкции $S = P_{\max} / \sigma_d$, а следовательно, и ее массогабаритные характеристики, что очень важно в космонавтике, авиации, автомобильном транспорте. Помимо сокращения расхода материалов это позволяет увеличивать полезную нагрузку и экономить топливо на транспорте, строить более высокие здания, мосты с более длинными пролетами и т. п.

Одно только уменьшение размеров зерна в технических металлах и сплавах с обычных единиц-десятков микрометров до десятков нанометров должно увеличить их прочность на порядок (с учетом действия закона Холла — Петча в этой области размеров) (рис. 3.3).

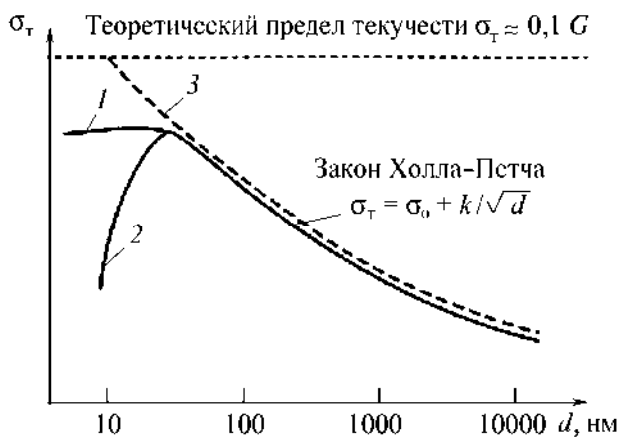


Рис. 3.3

Зависимость предела текучести σ_m от размера зерна d в материале:

1 и 2 — экспериментальные зависимости для различных материалов в области нарушения закона Холла — Петча (3); σ_0 и k — константы материала.

Реально легко достигается упрочнение в 5–6 раз. При этом, как правило, растет хрупкость и уменьшается термическая стабильность, что требует принятия специальных мер. Однако только уменьшение размеров зерен не может повышать прочность до бесконечности, и в области $d < 30\text{--}50$ нм происходят заметные отклонения от закона Холла — Петча. Они обусловлены возрастающим влиянием границ и тройных стыков зерен.

В нанотехнологии разработаны и используются другие приемы, обеспечивающие сочетание прочностных и других служебных свойств на уровне, не доступном традиционным материалам. В частности, легирование и создание сплавов имеет свои особенности в наноструктурной области. Так, нерастворимые друг в друге элементы могут смешиваться в области границ зерен, где структура разрыхлена и допускает сосуществование чужеродных атомов.

Одним из способов получения композитов антифрикционного назначения является введение в порошковую матрицу наноструктур углерода, обладающих хорошими триботехническими и физико-механическими характеристиками. Представляется перспективным применение углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода на макроуровне в качестве антифрикционных и упрочняющих наполнителей композиционных материалов для использования в узлах сухого трения.

Методы порошковой металлургии являются одними из наиболее экономически обоснованных при получении нанокompозитов, так как технология создания композиционных материалов данными методами позволяет на 80–90% снизить отходы металла в стружку, в 8–10 раз уменьшить объемы механообработки и потребность в станках. Одним из перспективных методов порошковой металлургии является электроконтактное спекание.

Введение углеродных наночастиц в металлическую матрицу связано с определенными трудностями, так как происходит соединение разнородных компонентов, различающихся как физико-химическими параметрами, так и размером. Таким образом, в процессе получения нанокompозиционного материала с высокими триботехническими свойствами необходимо решить вопрос равномерного распределения нанодисперсного наполнителя в металлической матрице порошковой системы, так как именно этот процесс в значительной степени влияет на формирование структуры получаемого материала.

Результаты триботехнических испытаний композиционных материалов показали, что оптимальное содержание вводимых в медную порошковую матрицу УНТ составляет 0,06–0,07 мас.%. При таком содержании наноструктурного наполнителя композиты имеют минимальную интенсивность изнашивания в сочетании с низким коэффициентом трения

3.2. Получение порошковых наночастиц

Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта — гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности — могут колебаться в весьма широких пределах. Так, в зависимости от условий получения нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы.

Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические и механические.

Разделение на химические и физические методы весьма условно. Так, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы, как правило, более универсальны и производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. В таблице 3.2

приведены некоторые из физико-химических методов получения ультрадисперсных порошков.

Таблица 3.2

**Основные физико-химические методы получения порошков
для изготовления наноматериалов**

Метод	Вариант метода	Материалы
<i>Физические методы</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высоко-энергетическое разрушение	Измельчение	Fe–Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
<i>Химические методы</i>		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C, N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ –SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC–Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC
	Механохимический	TiC, TiN, TiAl, TiB ₂ , Fe–Cu, W–Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄
	Растворный	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB ₂ , ZrB ₂ , BN

Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или электролиза, газофазные химические реакции, реакции восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы — многостадийные.

Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. Этим методом можно получать порошки разной формы с размером частиц до 100 нм.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава.

Способ восстановления и термического разложения — обычно это следующая операция после получения в растворе ультрадисперсных оксидов или гидроксидов с последующим осаждением и сушкой. В качестве восстановителей, в зависимости от вида требуемого продукта, используют газообразные восстановители — как правило, водород, оксид углерода или твердые восстановители.

Таким способом получают порошки металлов, размеры частиц которых находятся в пределах 10–30 нм.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки.

Физические методы получения нанопорошков металлов основаны либо на распылении струи расплава металла жидкостью или газом, либо на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой.

Наиболее просты и производительны методы распыления струи расплава жидкостью или газом. Реализовано множество схем с соосными потоками расплава и распыляющей среды, направленными под углом друг к другу, с центробежным распылением вращающимися головками и электродами (рис. 3.4) и др. В качестве диспергирующих сред применяют малоактивные или инертные газы (азот, аргон и др.) или жидкости (воду, спирты, ацетон и т. д.).

Этими методами обычно получают порошки металлов и сплавов с размерами частиц около 100 нм. При необходимости получения частиц с размерами в единицы-десятки нанометров используют метод двойного распыления.

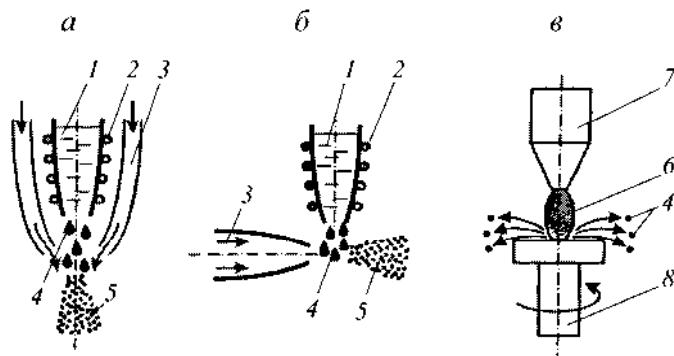


Рис. 3.4

Схемы получения нанопорошков методом распыления жидкого расплава:

а — соосным потоком инертного газа; *б* — перпендикулярным потоком; *в* — в электрической дуге на вращающемся электроде; 1 — расплав; 2 — нагреватель; 3 — инертный газ; 4 — капли расплава; 5 — диспергированный материал; 6 — электрическая дуга; 7 — неподвижный электрод; 8 — вращающийся электрод.

Другая, часто используемая технология получения наночастиц заключается в испарении — конденсации исходного материала.

При использовании этих физических методов исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку.

В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. В зависимости от технологических режимов можно получить порошки различных металлов и сплавов размером 10–100 нм.

Схема одной из установок получения наночастиц металлов приведена на рисунке 3.5.

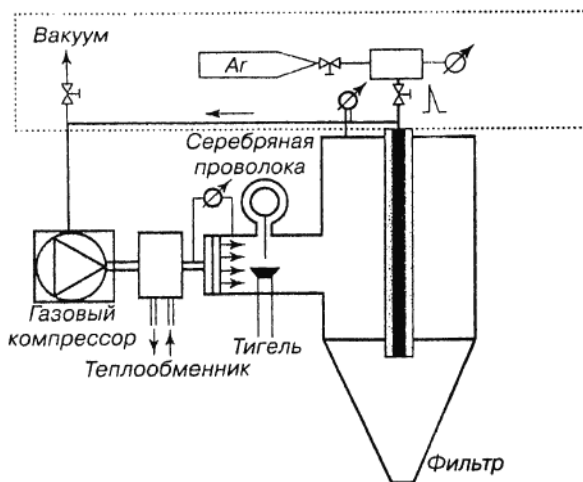


Рис. 3.5

Схема установки для непрерывного получения высокопористых металлов за счет агрегации металлических наночастиц

Установка использует замкнутый газовый цикл. Частицы металла, например серебра, осаждаются на фильтре, с которого они стряхиваются пульсацией газа. В результате возможен практически непрерывный процесс получения достаточно крупных пористых частиц, образующихся при агрегации наночастиц.

В литературе также описано устройство плазменного получения металл-полимерных композитов (рис. 3.6).

В установке разделены зона плазменного получения наночастиц и зона их покрытия мономером. В зону разряда вместе с инертным газом вводятся предшественники металла из хлоридов, карбониллов, металлоорганических соединений. Образующиеся частицы несут заряд, который предохраняет их от столкновения и образования кластеров. С помощью этой установки получены покрытые полимером частицы оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов металлов размером 5–20 нм.

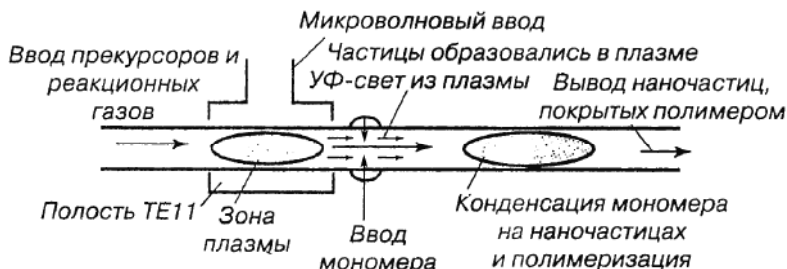


Рис. 3.6

Устройство для непрерывного получения наночастиц, покрытых полимерной пленкой

Механические методы. Измельчение материалов механическим путем производится в мельницах различного типа — шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных, атриторах и самолейерах. Атриторы и самолейеры — это высокоэнергетические измельчительные аппараты с неподвижным корпусом — барабаном с мешалками, передающими движение шарам в барабане. Атриторы имеют вертикальное расположение барабана, самолейеры — горизонтальное. Измельчение размалываемого материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Емкость барабанов в установках этих двух типов достигает 400–600 л.

В зависимости от крупности исходного и измельченного материалов различают дробление и измельчение. Под дроблением понимается процесс уменьшения крупности, в результате которого максимальный размер куса в измельченном материале условно равен 1,0 мм или более. Под измельчением понимается процесс уменьшения крупности, в результате которого максимальный размер частицы в измельченном продукте условно равен менее 1,0 мм.

В свою очередь, процесс измельчения делится на четыре стадии: крупное, среднее, тонкое и сверхтонкое (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Основные стадии измельчения и размер получаемых частиц

Стадии измельчения	Максимальный размер куса (частицы), мм	
	до измельчения	после измельчения
Крупное	1,0–5,0	0,1–1,0
Среднее	0,1–1,0	0,01–0,1
Тонкое	0,01–0,1	0,001–0,01
Сверхтонкое	Менее 0,01	Менее 0,001

Следует отметить, что строгих границ между указанными стадиями процессов измельчения не существует; они выбраны условно и в основном служат для ориентирования в выборе типа измельчающего оборудования, хотя на практике применяются одни и те же размольные машины и аппараты для различной степени измельчения твердого материала.

Отношение значений удельной поверхности материала после (S) и до (S_0) измельчения называется степенью или кратностью измельчения: $i_s = S/S_0$.

Так как на практике определить удельную поверхность достаточно сложно, часто за кратность измельчения принимают отношение характерных (усредненных) размеров зерна или частицы до (D_c) и после (d_c) измельчения: $i = D_c/d_c$. При этом под характерным размером понимают размер частиц, соответствующий заранее фиксированному содержанию их в материале.

Измельчение — это типичный пример технологий типа «сверху вниз». Измельчение в мельницах, дезинтеграторах, атриторах и других диспергирующих установках происходит за счет раздавливания, раскалывания, разрезания, истирания, распиливания, удара или в результате комбинации этих действий. На рисунке 3.7а показана схема атритора, в котором за счет вращения измельчаемой шихты и шаров совмещаются ударное и истирающее воздействия, а на рисунке 3.7б — схема вибрационной мельницы, конструкция которой обеспечивает высокую скорость движения шаров и частоту ударов. Для провоцирования разрушения измельчение часто проводится в условиях низких температур. На эффективность измельчения оказывает влияние соотношение массы шаров и измельчаемой смеси, которое обычно поддерживается в интервале от 5:1 до 40:1.

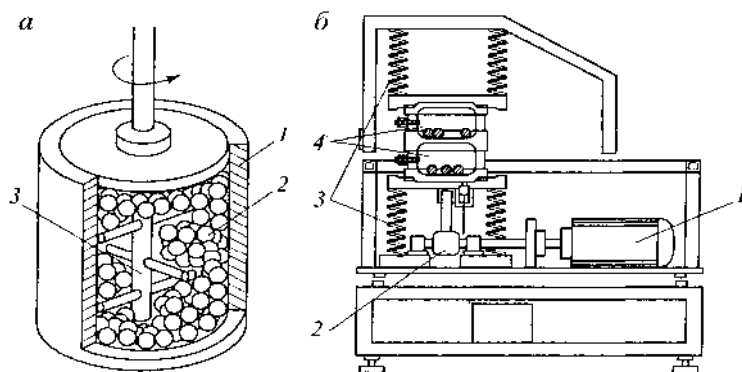


Рис. 3.7

Схема установок для измельчения:

а — атритор: 1 — корпус, 2 — шары, 3 — вращающаяся крыльчатка; б — вибрационная мельница: 1 — двигатель, 2 — вибратор, 3 — пружины, 4 — барабаны с шарами и измельчаемой шихтой.

Обеспечивая в принципе приемлемую производительность, измельчение, однако, не приводит к получению очень тонких порошков, поскольку существует некоторый предел измельчения, отвечающий достижению своеобразного равновесия между процессом разрушения частиц и их агломерацией. Даже при измельчении хрупких материалов размер получаемых частиц обычно не ниже примерно 100 нм; частицы состоят из кристаллитов размером не менее 10–20 нм. Следует считаться и с тем, что в процессе измельчения практически всегда происходит загрязнение продукта материалом шаров и футеровки, а также кислородом.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для

оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа — порядка 10–20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсно-упрочненных композитов с размером частиц 5–15 нм.

Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии здесь возможно получение псевдосплавов таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологии, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве.

3.3. Консолидация объемных конструкционных нанокристаллических материалов

Методы получения объемных нанокристаллических материалов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4

Методы получения нанокристаллических материалов
конструкционного назначения

Метод	Способы	Материалы
Кристаллизация аморфных сплавов	Прессование и спекание. Спекание под давлением	Металлические материалы, керамика, керметы, композиционные материалы, полимеры
Компактирование нанопорошков	Кристаллизация аморфных сплавов. Консолидация аморфных порошков с последующей кристаллизацией	Аморфизирующиеся металлические материалы
Интенсивная пластическая деформация	Равноканальное угловое прессование. Деформация кручением при высоких давлениях. Всесторонняя ковка	Металлические материалы
Методы нанесения структурных покрытий	Электrolитическое осаждение, химическое и физическое осаждение из газовой фазы и др.	Металлические материалы, керамика, композиционные материалы

Из приведенной таблицы следует, что методы порошковой металлургии широко используются для получения объемных наноматериалов. Для этого используют порошки с размером частиц менее 100 нм или более крупнозернистые порошки с нанокристаллической структурой, полученные методом механического легирования. Применяют также аморфные порошки, которые подвергают контролируемой кристаллизации в процессе консолидации.

Общим принципом получения нанопорошков различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста. Основные требования к методам получения нанопорошков для последующей консолидации заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, точном распределении частиц по размерам, воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности, химического и фазового состава.

Последующие операции порошковой технологии — прессование, спекание, горячее прессование и т. п. — призваны обеспечить получение образца (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций часто называют консолидацией. Применительно к наноматериалам консолидация должна обеспечить, с одной стороны, практически полное уплотнение (т. е. отсутствие в структуре макро- и микропор), а с другой стороны, сохранить наноструктуру, связанную с исходными размерами ультрадисперсного порошка (т. е. размер зерен в спеченных материалах должен быть как можно меньше, во всяком случае менее 100 нм).

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны. Их условно можно разделить на химические и физические.

Какой-либо один метод не может быть использован для получения всех классов нанопорошков. Например, для получения нанопорошков тугоплавких материалов более предпочтителен плазмохимический метод, а для получения нанопорошков чистых металлов — метод испарения и конденсации.

3.3.1. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния

Метод контролируемой кристаллизации из аморфного состояния состоит в испарении и конденсации наночастиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере инертного газа, обычно гелия. Процесс состоит из двух этапов: получение аморфных сплавов и их кристаллизация (рис. 3.8).

При испарении и конденсации металлы с более высокой температурой плавления обычно образуют частицы меньшего размера.

Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром до 15 мм и толщиной 0,2–0,3 мм с плотностью 70–95% от теоретической плотности соответствующего материала (до 95% для нанометаллов и до 85% для нанокерамики).

Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Однако создание из порошков плотных, близких к 100%-ной теоретической плотности наноматериалов является сложной проблемой, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают результатов.

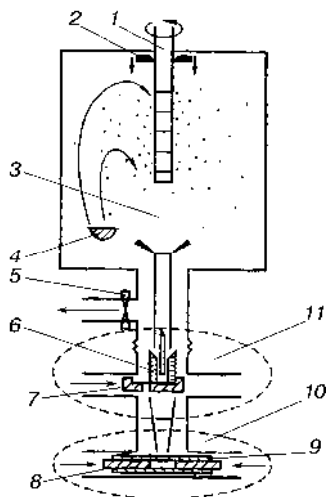


Рис. 3.8

Схема получения объемных наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования:

1 — вращающийся цилиндр, охлаждаемый жидким азотом; 2 — скребок; 3 — инертный газ (обычно He); 4 — испаритель; 5 — клапан; 6 — фиксирующая пресс-форма; 7 — салазки; 8 — поршень; 9 — гильза; 10 — узел окончательного компактирования при высоком давлении; 11 — узел предварительного компактирования.

Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием.

Однако повышение температуры компактирования приводит к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация нанопорошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости.

В процессе компактирования порошкового материала давлением наблюдают несколько стадий образования связей между частицами.

На начальной стадии уплотнения в основном происходят структурные деформации, связанные с ликвидацией пустот и переходом частиц в плотную упаковку. С ростом нагрузки доля структурных деформаций уменьшается, начинают преобладать сдвиговые деформации, сопровождающиеся изменением формы частиц и разрушением окружающих их оксидных и других пленок. В результате увеличивается число взаимных контактов в поверхностном слое частиц и создаются благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия структурных элементов на последующих стадиях.

На второй стадии при дальнейшем повышении давления происходит упругопластическое сжатие пористого агломерата. Контактные поверхности сближаются до расстояния, не превышающего радиуса действия межмолекулярных сил, в результате чего образуются мостики (микроучастки) диффузионного типа. На контактных поверхностях частиц при пластических деформациях возможно спекание частиц, а для веществ с относительно низкой температурой

плавления — образование поверхностных пленок расплава. Последующее отверждение расплава обеспечивает появление контактов между частицами за счет образования связей-мостиков кристаллизационного типа. В конце этого этапа уплотняемый материал достигает плотности, при которой происходит близкое к полному фиксирование межчастичных контактов.

На третьей стадии происходит интенсивное развитие мостиков спайки между частицами и увеличение поверхности образовавшихся контактов. Расширение уже возникших мостиков диффузионной спайки связано с пластической деформацией, которая распространяется вглубь объема отдельных частиц. В результате пористое тело приобретает возможные для такой структуры конкретного материала наибольшие прочностные характеристики.

Следует отметить, что разбивка механизма процесса компактирования на три стадии носит условный характер, так как строгих границ между ними по вполне понятным причинам установлено быть не может.

3.3.2. Модифицирование порошка методом осаждения

При изготовлении порошковых нанодисперсных материалов можно использовать термовакуумное индукционное испарение для нанесения тонких слоев покрытий на готовый порошок. Такое покрытие модифицирует порошок, придавая ему новые физические, химические (в частности, каталитические) свойства, повышает адсорбционную способность и механические характеристики.

Нагрев исходного порошка осуществляется переменным магнитным полем электрического тока (током Фуко). Схема способа нанесения покрытия за счет испарения в вакууме приведена на рисунке 3.9.

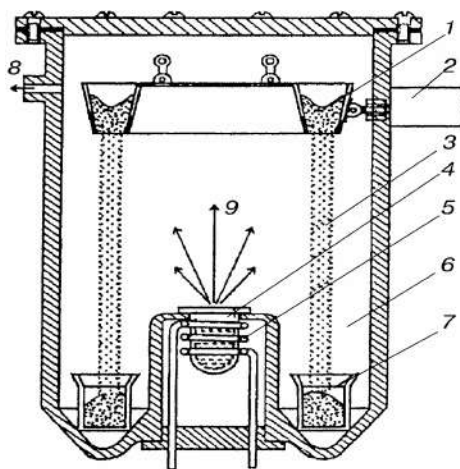


Рис. 3.9

Схема аппарата для осаждения покрытия на порошковый материал:

1 — бункер с необработанным порошком; 2 — вибратор; 3 — поток порошкового материала; 4 — тигель с испаряемым материалом; 5 — индуктор; 6 — рабочая камера; 7 — бункер с обработанным порошком; 8 — откачка; 9 — паровой поток.

Индуктированный ток, проходя через вещество, нагревает его как при обычном джоулевом или омическом нагреве. Очевидно, что необходимо нали-

чие проводимости у нагреваемого вещества, которое при этом может находиться в различных агрегатных состояниях: в виде твердого тела, жидкости или плазмы. Если вещество помещено в контейнер или тигель из проводящего материала, нагреваемое вещество может быть непроводящим; в этом случае током Фуко разогревается тигель. Индуктор выполняется в виде катушки из медной трубки, охлаждаемой изнутри водой. Индуктор охватывает тигель, в котором находится нагреваемое вещество, и они вместе представляют трансформатор без сердечника с короткозамкнутой вторичной обмоткой.

3.3.3. Магнитно-импульсное и ультразвуковое прессование

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективным оказался магнитно-импульсный метод. Этот метод представляет собой сухое интенсивное прессование порошков. Метод магнитно-импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Принципиальная схема одноосного магнитно-импульсного прессования показана на рисунке 3.10.

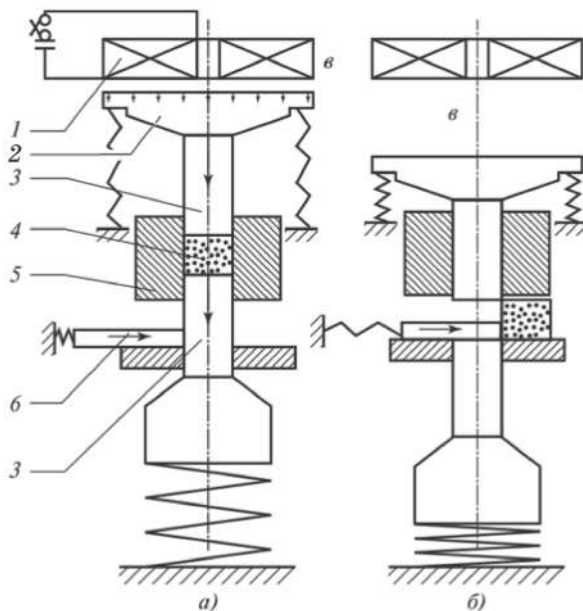


Рис. 3.10

Схема одноосного магнитно-импульсного прессования:

а — стадия сжатия; *б* — стадия выемки готового образца; 1 — индуктор; 2 — концентратор; 3 — верхний и нижний пуансоны; 4 — порошок; 5 — матрица; 6 — устройство выемки образца.

Индуктор 1 создает импульсное магнитное поле. Механический импульс силы, сжимающей порошок, генерируется в результате взаимодействия им-

пульсного магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора 2. Концентратор приводит в действие верхний пуансон 3, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из области импульсного магнитного поля. Матрица с образцом помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме.

Принцип данного метода состоит в электромеханическом преобразовании энергии первичного емкостного накопителя в кинетическую энергию пресс-инструмента, совершающего работу по сжатию порошка. В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц достаточно мал ($D < 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. При одинаковой величине давления прессования магнитно-импульсный метод позволяет получать более плотные компактные образцы, чем стационарное прессование. Мягкие импульсные волны сжатия оказываются весьма эффективным инструментом для уплотнения порошков с размерами частиц менее 100 нм.

Импульсное прессование нанопорошков может производиться при температурах до 500°C в условиях вакуума после термической дегазации, обеспечивающей удаление адсорбированных веществ с поверхности частиц. В разработанных установках двух типов реализовано прессование с использованием плоских и радиально сходящихся волн сжатия.

Для прессования длинномерных заготовок из нанопорошков в форме труб и стержней отработана техника магнитно-импульсного сжатия тонкостенных медных трубчатых оболочек. Такая оболочка выполняет функцию радиально сходящегося цилиндрического пуансона. Используется принцип радиального сжатия оболочки под действием давления магнитного поля, генерируемого протекающим вдоль трубы большим импульсным током (схема Z-пинча). Схема прессования порошковых трубчатых заготовок представлена на рисунке 3.11. Перед прессованием порошок 3 укладывается в трубчатую полость между медной трубой 1 и стержнем 2 из твердого материала, выполняющего функцию формирования канала. После дегазации порошка внутри специального бокса осуществляется газоплотное *in situ* капсулирование пресс-формы с помощью прокладок 4 и 5. Это позволяет манипулировать с пресс-формой на воздухе, не опасаясь вторичного проникновения в прессуемый порошок адсорбируемых веществ. Подготовленная пресс-форма подключается к генератору импульсных токов с емкостным накопителем энергии С. В ходе прессования большой импульсный ток протекает вдоль медной оболочки и возвращается к генератору по осесимметричной массивной внешней металлической трубе.

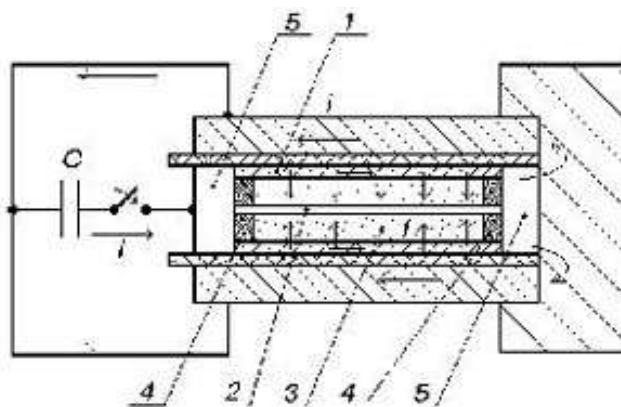


Рис. 3.11

Схема магнитно-импульсного прессования порошковых трубчатых заготовок с использованием радиально сходящихся волн сжатия

Перспективным и эффективным методом компактирования керамических нанопорошков без применения пластификаторов является сухое холодное ультразвуковое прессование. Воздействие на порошок мощного ультразвука в процессе прессования уменьшает межчастичное трение и трение порошка о стенки пресс-формы, разрушает агломераты и крупные частицы, повышает поверхностную активность частиц порошка и равномерность их распределения по объему. Это приводит к повышению плотности спрессованного изделия, ускорению диффузионных процессов, ограничению роста зерен при последующем спекании и сохранению наноструктуры. Например, в результате ультразвукового прессования нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного оксидом Y_2O_3 , и последующего спекания образцов на воздухе при температуре 1923 К удалось получить керамику с относительной плотностью около 90%. Средний размер частиц в исходном нанопорошке был около 50 нм. Средний размер зерен в спеченной керамике зависит от мощности ультразвуковых колебаний при прессовании: увеличение мощности ультразвука от 0 до 2 кВт приводит к уменьшению среднего размера зерен от 440 до 200 нм.

Ультразвуковое прессование нанопорошков особенно эффективно для изготовления изделий сложной формы: втулок, конических шестеренок, спиралей и т. д. Полученные керамические изделия отличаются однородной микроструктурой и плотностью.

Таким образом, имеется несколько методов компактирования нанокристаллических порошков, с помощью которых можно изготовить керамические заготовки с высокой относительной плотностью и однородностью. Последующее спекание таких керамических заготовок позволяет сохранить их высокую плотность и в меньшей степени наноструктуру. Действительно, нанокристаллические материалы имеют весьма протяженные границы и обусловленный этим большой избыток свободной энергии, поэтому рекристаллизация в них протекает достаточно интенсивно и рост кристаллитов и зерен происходит даже при комнатной температуре.

3.3.4. Компактирование нанопорошков прессованием и спеканием

Перспективным способом получения высокоплотных компактных тонкозернистых материалов является спекание при высоком (до 10 ГПа и более) давлении. Например, порошок TiN со средним размером частиц до 40 нм спекали при давлении 3 и 4 ГПа и температуре от 1000 до 1800 К. Максимальная плотность спеченного образца достигалась при температуре спекания 1800 К. Повышение давления сопровождалось увеличением плотности до 94% от теоретической.

Компактирование нанопорошков прессованием под действием статического, динамического или взрывного давления получило большое распространение ввиду своей универсальности и простоты осуществления. Применяют как одноосное, так и всестороннее сжатие при комнатной или повышенных температурах, прокатку в оболочке и без нее, экструзию и другие методы (рис. 3.12).

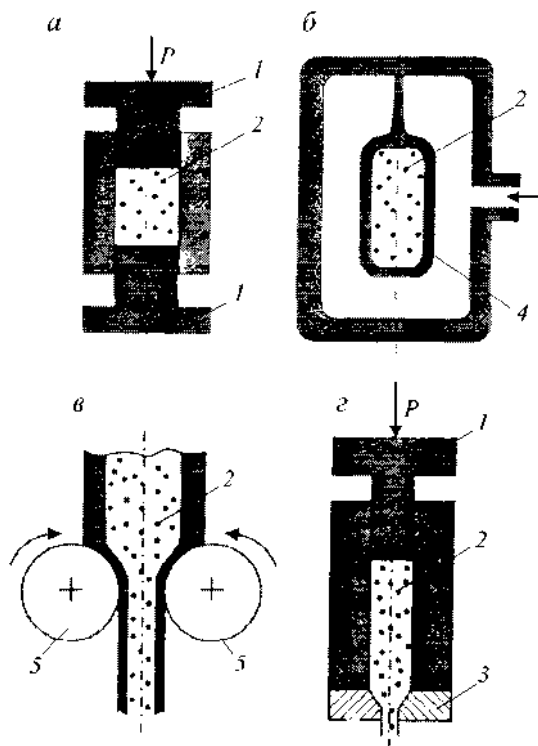


Рис. 3.12

Схемы процессов компактирования нанопорошков:

а — одноосное сжатие; *б* — всестороннее сжатие; *в* — прокатка; *г* — экструзия; 1 — пуансон; 2 — порошок; 3 — фильера; 4 — эластичная оболочка; 5 — вал прокатного стана.

Безусловным достоинством этих методов является универсальность — возможность получать самые разнообразные одно-, двух- и многофазные материалы. Основной недостаток — высокая остаточная пористость. Она понижает все механические свойства: модуль Юнга, предел текучести и др. Пористость

стремятся уменьшить всеми возможными способами, не приводящими к сильному росту зерен. При повышении температуры и длительности прессования образуются более плотные структуры с меньшей пористостью. Однако при этом могут происходить рекристаллизация и рост размеров исходных зерен в несколько раз. Таким образом, необходим компромисс между достигнутой плотностью и укрупнением зерен.

3.3.5. Методы интенсивного пластического деформирования

Практически полностью исключить пористость в процессе приготовления нанокристаллических материалов позволяют методы, использующие интенсивную пластическую деформацию (ИПД) исходной заготовки. В настоящее время для формирования однородной нанокристаллической структуры используют специальные методы деформирования: кручение под квазигидростатическим давлением или одноосным сжатием, экструзия через фильеру, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование (РКУП) (рис. 3.13).

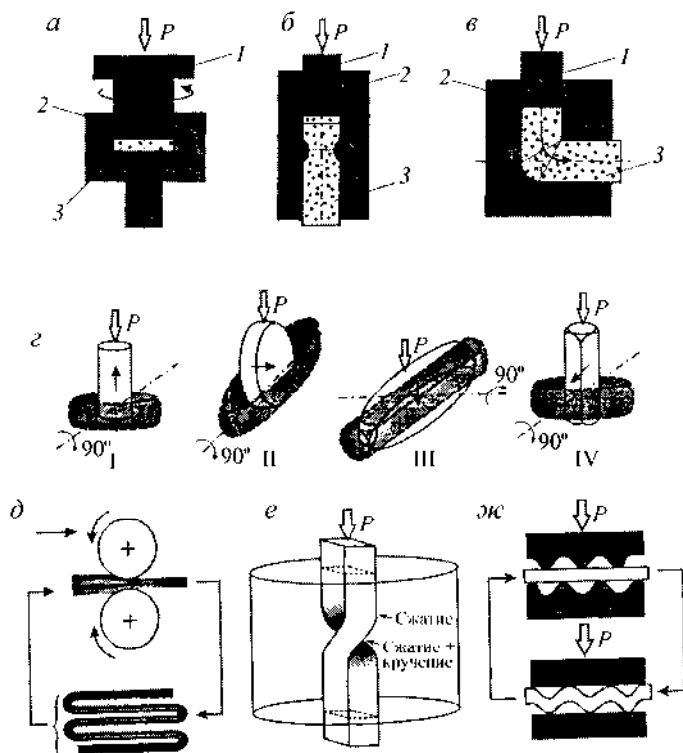


Рис. 3.13

Схемы интенсивной пластической деформации:

a — кручение под давлением; *б* — экструзия через фильеру; *в* — РКУП; *г* — всесторонняя ковка; *д* — многократная прокатка, аккумулирующая деформацию; *е* — экструзия через фильеру с винтовым сечением; *ж* — многократное гофрированное распрямление; *1* — пуансон; *2* — матрица; *3* — обрабатываемый материал; *I-IV* — различные стадии всестороннейковки.

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) благодаря большим деформациям в условиях высоких приложенных давлений способствует измельчению микроструктуры сплавов до наноразмеров и получению беспористых заготовок без изменения формы и размеров.

Согласно Р. З. Валиеву, использование интенсивной пластической деформации, наряду с уменьшением размера зерен, позволяет получать массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков.

Пластическая деформация известна как эффективное средство формирования структуры металлов, сплавов, высоконаполненных полимеров и других материалов. В процессе деформации повышается плотность дислокаций, происходит измельчение зерна, растет концентрация точечных дефектов и дефектов упаковки. Совокупность этих изменений способствует образованию специфической неоднородной микроструктуры.

Сущность ИПД сводится к подбору различных экспериментальных процедур обработки металлов, проводимых для реализации очень высоких степеней деформации в материалах, что ведет к исключительному измельчению зерен. Уникальность ИПД-обработки проявляется в том, что высокие степени деформации реализуются без каких-либо значительных изменений в общих размерах заготовки, при этом форма заготовки сохраняется за счет использования оснастки с особой геометрией, которая предотвращает свободное течение материала и таким образом обеспечивает значительное гидростатическое давление. Присутствие этого гидростатического давления крайне важно для достижения высоких степеней деформации и внесения высоких плотностей решеточных дефектов, необходимых для исключительного измельчения зерен.

Технологии ИПД-обработки продемонстрированы в таких методах, как кручение под высоким давлением (КВД), винтовая экструзия (ВЭ) и всесторонняя ковка (ВСК), при которых изначальные размеры образцов приблизительно сохраняются. Однако ИПД-обработка исключает более традиционные формообразующие операции, такие как одноосное растяжение и сжатие, односторонняя экструзия, прокатка или волочение, даже если эти процедуры обеспечивают наложение достаточно высоких степеней деформации. Использование ИПД-обработки позволяет относительно легко получать объемные УМЗ-материалы, содержащие обычно более ≈ 1000 зерен в любом направлении по объему образца. Ультрамелкозернистые материалы, полученные таким образом, обладают субмикронной зеренной структурой и обычно обозначаются как «наноИПД-материалы». Наноматериалы, полученные методами ИПД, как правило, обладают высокими прочностными свойствами при относительно низких температурах и высокой и сверхпластичностью при повышенных температурах.

Наиболее широкое применение нашли два метода ИПД — кручение под высоким давлением (КД) и равноканальное угловое прессование (РКУП) (рис. 3.14).

В ряде работ показано, что особенно эффективным средством для управления структурой и свойствами стали является комбинированное использование равноканального углового прессования РКУП и термической обработки.

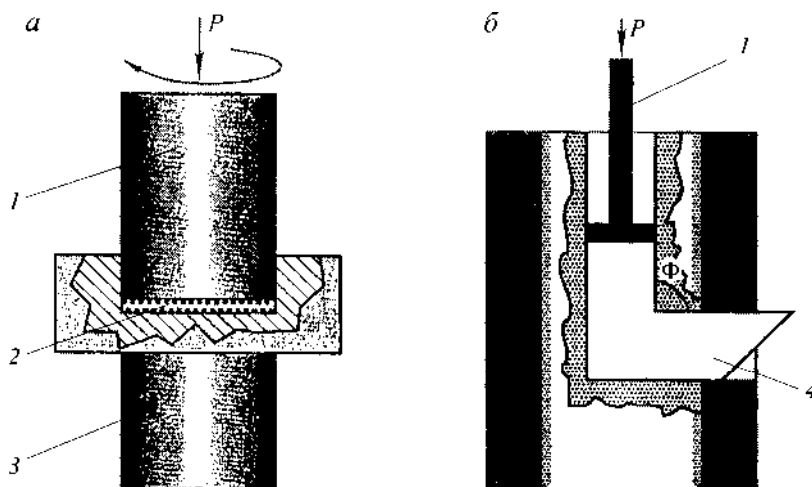


Рис. 3.14

Схема методов интенсивной пластической деформации:

a — метод кручения под высоким давлением; *б* — метод равноканального углового прессования; 1 — пуансон; 2 — образец; 3 — суппорт; 4 — заготовка.

При использовании метода кручения под высоким давлением (рис. 3.14*a*) образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением (P) в несколько гигапаскалей, затем прилагается деформация с очень большими степенями (10 и более). Верхний боек вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом.

Основная деформация при методе КД осуществляется за счет кручения образца. Прилагаемое соосно давление играет двоякую роль. Во-первых, оно создает в центральной части образца область квазигидростатического сжатия, препятствующего разрушению образца. Во-вторых, увеличивает силу трения между бойками и образцом. Благодаря большой силе трения, крутящий момент от подвижного бойка передается образцу, и он деформируется кручением.

Кручение под высоким давлением при комнатной температуре или при более низких температурах используют для получения нанокристаллической структуры в металлах, сплавах, интерметаллидах и керамиках. Метод кручения под высоким давлением чистых металлов приводит к формированию равноосной структуры со средним размером зерен 50–100 нм. В сплавах получаемый размер зерен может быть значительно меньше. Механизм интенсивной деформации зависит от многих факторов, в частности от типа кристаллической решетки и энергии дефекта упаковки, сам процесс формирования наноструктуры носит ярко выраженный стадийный характер.

Так, например, в чистых ГЦК-металлах (металлах с гранецентрированной кристаллической решеткой) с высокой энергией дефекта упаковки (Cu, Ni) наблюдается определенная последовательность структурных превращений. По мере увеличения деформации кручением до $n \approx 0,1$ (где n — число оборотов подвижного бойка) дислокации сосредотачиваются в границах субзерен (ячеек), которые представляют собой области зерен произвольной формы, свободные от

дислокаций и отделенные от других областей малоугловыми границами. При дальнейшем увеличении деформации до $n \approx 1$ размеры субзерен уменьшаются, а степень разориентировки между ними увеличивается. При этом происходит постепенный переход от субзеренной (ячеистой) структуры к зеренной, содержащей преимущественно высокоугловые границы зерен.

Интенсивная пластическая деформация сплавов, наряду с формированием наноструктуры, может приводить к формированию метастабильных состояний, например пересыщенных твердых растворов и метастабильных фаз. В интерметаллидных соединениях после КД может наблюдаться нарушение дальнего порядка вплоть до полного разупорядочения.

Размер образцов до деформации при кручении под давлением обычно не превышает 20 мм в диаметре и 1 мм по высоте. После деформации высота образцов уменьшается до 0,2–0,5 мм. Существенное измельчение структуры наблюдается уже после деформации на пол-оборота, но для создания однородной наноструктуры, как правило, требуется деформация в несколько оборотов.

Наноматериалы, полученные методом КД (рис. 3.15), характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений и значительными искажениями кристаллической решетки. В таких наноматериалах могут возникать аномалии некоторых фундаментальных свойств, например, модулей упругости, температур Кюри и Дебая, намагниченности насыщения. В последнее время метод КД используют и при высоких температурах для получения в высокотемпературных сверхпроводящих керамиках острой кристаллографической текстуры и высокой плотности дефектов, служащих центрами пиннинга магнитного потока.

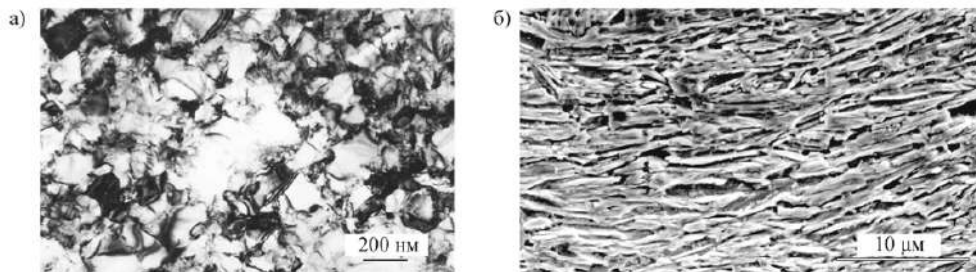


Рис. 3.15

Структуры материалов, полученных методом кручения под давлением:

а — структура Ni (99,99%) после КД при 20°C, $P = 8$ ГПа, $n = 5$ оборотов. Средний размер зерен ~ 100 нм. Автор: Г. Ф. Корзникова. Из личного архива; *б* — микроструктура высокотемпературной сверхпроводящей керамики $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8 + \delta$ после КД при 915°C, $P \sim 10$ МПа, $\omega = 1,5 \times 10^{-3}$ об/мин, $\alpha = 90^\circ$. Ось сжатия вертикальная. Автор: М. Ф. Имаев. Из личного архива.

Для получения более массивных наноструктурных материалов используется другой метод, также основанный на деформации сдвигом, — равноканальное угловое прессование (рис. 3.14б, поз. 4). При РКУП заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями, расположенными, как правило, под углом от 90 до 120°, и в зависимости от деформируемости материала при

комнатной или повышенных температурах. При прохождении заготовкой области изгиба канала осуществляется деформация простым сдвигом.

Поперечные размеры заготовки при деформации остаются неизменными, позволяя тем самым проводить многократную обработку одного образца, что приводит к большим приложенным деформациям. Эквивалентная деформация ϵ за один проход при РКУП с углом пересечения каналов 90° достигает 1,15. Деформированное состояние при простом сдвиге в процессе РКУП характеризуется достаточно высокой степенью однородности в центральной части заготовки. После нескольких проходов (обычно до 7–10) чистые металлы приобретают нанокристаллическую структуру с размером зерен 200–300 нм, а сплавы — с размером менее 100 нм, а протяженность межфазных границ увеличена.

К явным преимуществам РКУП относится его простота, низкие удельные давления на инструмент и возможность достижения регламентированной структуры и соответственно свойств материала. При этом заготовка может вращаться вокруг ее осей. Для прутков в литературе приняты четыре основные траектории (маршруты) деформации заготовки: A — без ее вращения, B_A — с переменным вращением на 90° по и против часовой стрелки, B_C — с вращением на 90° в одну сторону и C — с вращением на 180° (рис. 3.16). Наиболее эффективным с точки зрения получения наибольшей доли высокоугловых границ и наиболее однородной наноструктуры является маршрут A .

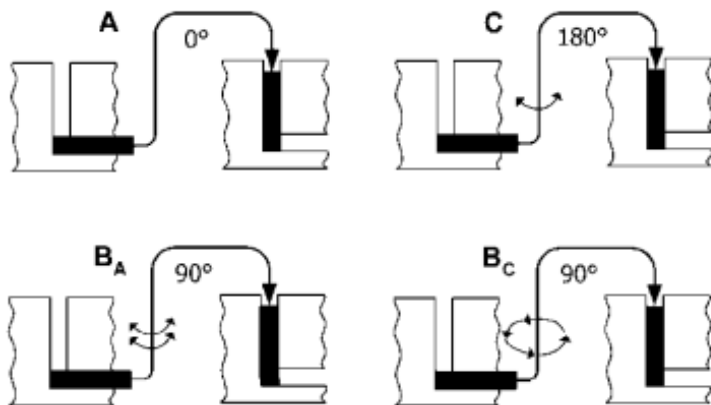


Рис. 3.16

Основные маршруты РКУП прутковой заготовки

Этот метод позволяет сохранять целостность заготовок также для малопластичных материалов. Геометрические размеры заготовок могут быть диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рис. 3.17). Длинномерные наноструктурные заготовки могут быть сформированы даже из труднодеформируемых металлов и сплавов.

С целью повышения эффективности процесса используют также другие методы интенсивной пластической деформации — всестороннюю изотермическую ковку, штамповку и специальную прокатку.



Рис. 3.17

Внешний вид прутковых заготовок до и после РКУП

Определенный интерес представляет метод циклической экструзии и сжатия (ЦЭС), принцип которого представлен на рисунке 3.18.

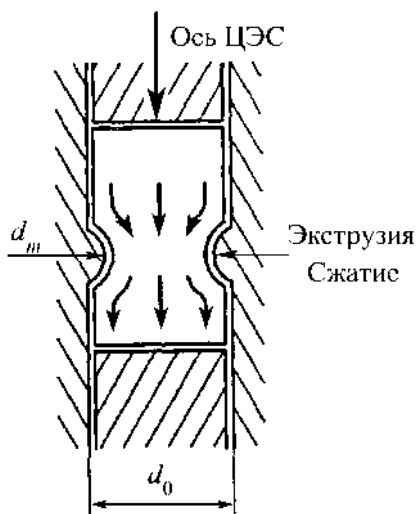


Рис. 3.18

Принцип циклической экструзии и сжатия (ЦЭС)

Циклическая экструзия и сжатие, иногда именуемые «прессование по типу песочных часов», осуществляются путем проталкивания образца из одной цилиндрической камеры с диаметром d_0 в другую камеру с такими же размерами сквозь матрицу с диаметром d_m , значительно меньшим, чем d_0 . Рисунок 3.18 иллюстрирует принцип данного метода. Таким образом, такая обработка вызывает экструзию, а камеры обеспечивают сжатие, так что во время одного цикла материал проталкивается и сначала испытывает сжатие, затем экструзию и, наконец, снова сжатие. В последующих циклах направление экструзии изменяется в обратную сторону, соблюдая ту же последовательность деформации. Этот процесс может быть повторен многократно путем проталкивания образца

вперед и назад для достижения степени накопленной истинной деформации, равной N . При соотношении диаметров, обычно составляющем $d_0/d_m \approx 0,9$ ($d_0 < d_m$), степень деформации, налагаемой на материал за один цикл, составляет $\Delta\varepsilon = 0,4$. Степени накопленной истинной деформации доходят до 90 при размерах образца около 25 мм в длину и 10 мм в диаметре. Скорость деформации низкая — до 0,2 мм/с, чтобы ограничить нагрев образца не более чем на 5 К. Хотя степени деформации, достигаемые этим методом, намного выше степеней, достигаемых любым однонаправленным методом ИПД, микроструктура и механические свойства близки из-за дополнительного уничтожения дислокаций за счет циклического характера пластической деформации.

Для деформирования можно использовать метод горячей газовой экструзии. Метод горячей газовой экструзии отличается от других методов обработки давлением тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзия) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа при высокой температуре. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой детали в зоне очага деформации. Процесс позволяет регулировать скорость и температуру деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что может иметь важное значение при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зерен во время нагрева и деформации. В результате обработки методом горячей газовой экструзии материал приобретает форму тонкого стержня или проволоки круглого или профильного сечения с точными размерами и гладкой поверхностью. Возможности этого метода позволяют использовать его для обработки пластической деформацией особо хрупких материалов и сплавов с получением изделий в виде тонких стержней и профилей; для обработки термически упрочняемых сплавов и с получением на тонких стержнях повышенного сочетания прочности и пластичности; для обработки порошковых и композиционных материалов.

Принципы получения объемных нанокристаллических материалов методом изотермическойковки

Технологической привлекательностью обладает метод всесторонней изотермическойковки, который позволяет, используя существующее прессовое оборудование и несложную технологическую оснастку, получать объемные НС-заготовки. На рисунке 3.19 представлена принципиальная схема всесторонней изотермическойковки для получения объемных НС-полуфабрикатов из различных материалов. Технология разработана в ИПСМ РАН (г. Уфа).

Принцип метода всесторонней изотермическойковки (ВИК) заключается в многократной деформации заготовки с изменением оси нагружения на каждом переходе. При этом измельчение структуры обрабатываемого материала достигается не только за счет аккумуляирования ее изменений с накоплением деформации, но также и за счет того, что используется принцип поэтапного уменьшения размера зерен при поэтапном снижении температуры деформации, проводимом в изотермических условиях. Для достиже-

ния результата на каждом этапековки должно обеспечиваться измельчение зерен обрабатываемого материала за счет прохождения фрагментации и (или) непрерывной динамической рекристаллизации. Формирование же все более мелких зерен, в свою очередь, повышает технологическую пластичность материала и обеспечивает возможность его дальнейшего деформирования без разрушения при более низких температурах.



Рис. 3.19

Принципиальная схема всесторонней изотермическойковки

Каждый этап ВИК состоит из нескольких высотных осадков заготовки со степенью деформации 40–60% и последующей ее протяжки на исходный размер. При этом ее ось поворачивается на 90° по отношению к предыдущему положению после каждого цикла «осадка — протяжка». Исходное структурное состояние материала и температурно-скоростной интервал его деформирования выбираются из соображений достижения максимально измельченной и однородной структуры заготовки на каждом этапе, а количество этапов определяется требуемым размером зерна.

Как видно из рисунка 3.19, всесторонняя изотермическаяковка ведется таким образом, чтобы избежать значительного контактного трения, т. е. с использованием относительно небольших степеней деформации на каждом переходе. Послековки заготовка принимает форму, близкую к исходной. Благодаря измельчению микроструктуры технологическая пластичность металлов и сплавов резко возрастает.

Методом ВИК получена ультрамелкая и наноструктура в заготовках весом более 50 кг из титана и его сплавов, сталей, никелевых сплавов и интерметаллидов. Представленная на рисунке 3.19 схема может быть применима к труднодеформируемым материалам, например на основе интерметаллидных соединений.

Неоспоримым преимуществом ВИК является простота и отсутствие необходимости использования специального дорогостоящего инструмента. Однако есть один непреодолимый недостаток — ограничение степени одно-

кратной деформации из-за потери устойчивости заготовки при осадке. Трудность метода заключается в том, что для достижения НС-состояния необходимо существенно снижать температуру изотермической деформации, сохраняя при этом технологическую пластичность материала и обеспечивая однородность развития процесса динамической рекристаллизации. Кроме того, осадке присуща зональная неоднородность деформации заготовки, приводящая к неоднородности ее деформационной структуры. Устранение последней требует большого числа циклов и этапов обработки.

Схема всесторонней изотермическойковки способствует равномерному распределению деформации в объеме заготовки.

Термостабилизация наноструктуры

Использование метода интенсивной пластической деформации формирует наноструктуру с уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Однако структура, сформированная воздействием интенсивной пластической деформации, имеет специфическую субструктуру, связанную с высокой плотностью решеточных и зернограничных дислокаций и дисклинаций, наличием упругих искажений решетки и дальнodelствующих полей напряжений, вследствие чего является нестабильной. Нестабильность структуры является причиной интенсивного разупрочнения наноструктурных материалов при нагреве до относительно низких температур. Для некоторых наноструктурных металлов, например меди, эта температура близка к 150°C.

Одним из эффективных способов повышения термостабильности структуры и механических свойств металлов и сплавов является дополнительное дисперсное упрочнение. Проведены исследования по разработке и созданию наноструктурных композиционных материалов, в матрице которых наряду с упрочнением частицами высокостабильных оксидных, карбидных или других фаз с наноразмерами 10–15 нм воздействием интенсивной пластической деформации формируют наноструктурное состояние (размер зерен 100–300 нм). Низкая растворимость упрочняющих фаз и их высокая устойчивость к процессам коагуляции способствуют тому, что нанокomпозиционные материалы имеют не только высокий уровень механических свойств, но и высокую стабильность структуры в условиях одновременного воздействия температуры и нагрузки.

3.3.6. Аддитивные технологии

Аддитивными технологиями (от *англ.* Additive Fabrication, AF-технологии) или *технологиями послойного синтеза* обобщенно называют технологии, предполагающие изготовление изделия по данным цифровой модели (или CAD-модели) методом послойного добавления материала. Цифровые *3D-технологии* открыли уникальные возможности воспроизведения сложнейших пространственных форм, объектов, инженерных конструкций и механизмов. Получение изделия происходит послойно, путем формирования слоя материала, отверждения или фиксации этого слоя в соответствии с конфигурацией сечения CAD-модели и соединения каждого последующего слоя с предыдущим (рис. 3.20).

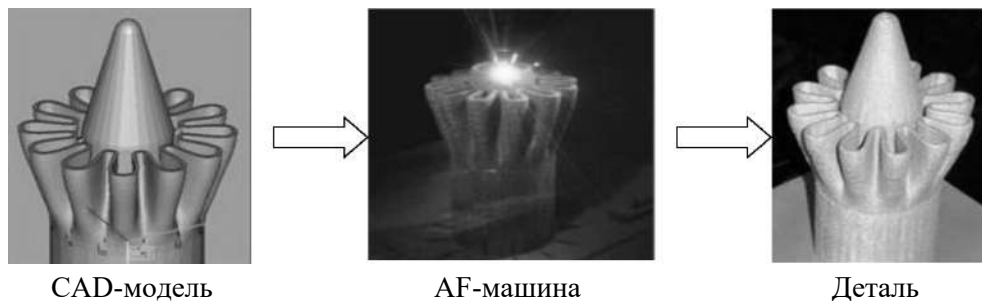


Рис. 3.20

Процесс AF-технологии

Проектирование и оптимизация геометрии изделий средствами аддитивных технологий

Изделия, созданные средствами аддитивных технологий, позволяют реализовать принципы бионического дизайна, изменить стандартную, как правило плоскую, геометрию на ячеистые и сетчатые структуры, при равной прочности и жесткости обладающие меньшим весом. Топологическая оптимизация позволяет изменить стандартную геометрию, получаемую при механообработке, на геометрию, специально адаптированную под заданную технологию. И это может быть и традиционная технология (например, литье), и аддитивный процесс. *Топологическая геометрия*, как правило, имеет аморфные формы, в ней нет плоских, прямых линий, могут быть сплайны второго порядка. При соблюдении тех же свойств и нагрузочных характеристик такое моделирование позволяет уменьшить массу изделия и, следовательно, сократить издержки на производство. Понижение массы изделия при сохранении его функционала — это основная задача в самолетостроении, авиакосмической отрасли и автомобилестроении. Топологическая оптимизация дает возможность делать решетчатые структуры разных форм и размеров (например, гексагоновые) или создавать ячеистую структуру, а снаружи — твердую оболочку (рис. 3.21). Традиционными методами такую структуру изготовить нельзя — только с использованием аддитивных технологий.

Сокращение числа единиц в сборке является еще одним преимуществом топологической оптимизации под аддитивные технологии. На рисунке 3.22 изображен типичный сатуратор (смеситель жидкости с газом). Внутри трубы расположен маленький фильтр. Чтобы установить его туда, необходимо эту деталь сделать разъемной из двух частей, сделать фланцы для крепления, а также прокладки, болты и т. д. С помощью аддитивных технологий можно в одном корпусе создать и саму трубу, и мелкий фильтр внутри, и канал вокруг для распределения газа (рис. 3.23).

В итоге, применяя 3D-печать металлом, в едином корпусе получается единая деталь, одна сборочная единица. Отсутствует операция сборки, нет прокладок, которые могут течь, нет больших фланцев, на которые расходуются металл. Анализ показателей традиционной и оптимизированной конструкции показал, что вес детали уменьшился в 2,6 раза, прокладок нет, время сборки стало нулевым (рис. 3.24).



Рис. 3.21

Создание решетчатых структур

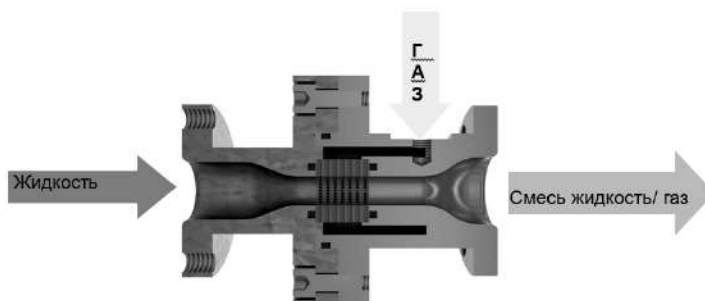


Рис. 3.22

Схема смесителя жидкости с газом

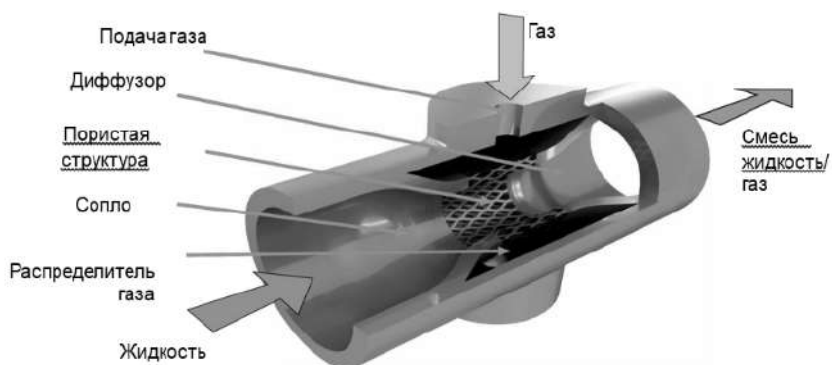


Рис. 3.23

Оптимизированный смеситель в едином корпусе



Показатель	Традиционная конструкция	Новая конструкция
Количество деталей	12	1
Вес [кг]	1,3 кг	0,05 кг
Объем [см ³]	401,920 см ³	45.263 см ³
Кол-во прокладок	3	0
Время изготовления [мин]	720	360
Время сборки [мин]	35	0
Задействовано отделов предприятия	4	2
Производственные затраты [€]	1.250	340

Рис. 3.24

Анализ показателей традиционной и оптимизированной конструкции

Топологическая и многовариантная оптимизация конструкции изделий. *Топологическая оптимизация* — это процесс изменения конструкции, структуры детали и ее варьирующихся параметров при заданном критерии оптимальности с сохранением или улучшением ее функционала. Программное обеспечение для топологической оптимизации не строит модель объекта с нуля. В него загружается геометрическая модель изделия, ранее изготовленного другим методом. На рисунке 3.25 приведен пример изделия с простыми плоскими формами и заклепками, болтами, приваренными ребрами. После загрузки модели отмечают места, которые не подлежат изменению. В данном случае это крепления. Все остальное, что не попало в эти зоны, но принадлежит детали, является той зоной, где программа может менять геометрию (так называемой *design space*).

Затем в соответствии со служебным назначением изделия накладываются нагрузки, которые деталь должна выдерживать, т. е. создается силовая схема нагрузок. Далее, на основе заданных параметров программа начинает создавать новую *оптимизированную геометрию*. Между двумя неизменными местами для крепления она выстраивает новую модель. Она анализирует напряжение в каждом сечении — выдерживает его сечение или нет. Если не выдерживает, то программа меняет сечение.

Процесс построения новой модели довольно затратный по времени и требует больших вычислительных ресурсов. Этот метод моделирования называется методом конечных элементов. Для каждой точки изделия программа составляет и решает интегральные уравнения, учитывая при этом взаимосвязи между всеми точками. В результате расчета получается новая геометрия. В итоге получается CAD-модель.

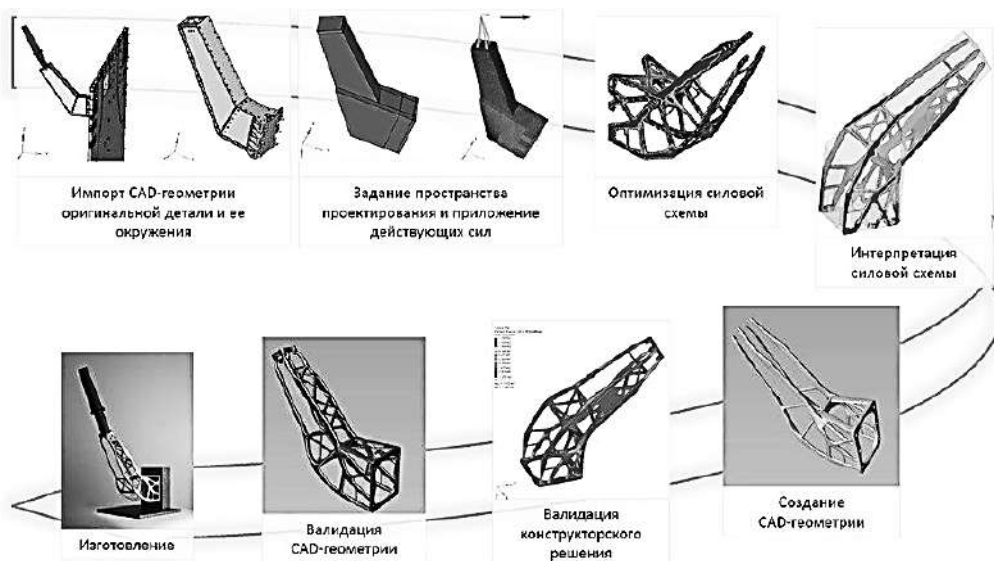


Рис. 3.25

Процесс топологической оптимизации

Далее для верификации модель загружается в другое программное обеспечение, в котором она проходит финальную проверку на максимальные деформации, напряжения и пр. Затем геометрия утверждается и может быть передана в производство. При этом программное обеспечение позволяет оптимизировать геометрию под разные виды производства: под литье, штамповку или под аддитивное производство.

При помощи топологической оптимизации и 3D-печати металлами была усовершенствована опора авиадвигателя для GE Aircraft (рис. 3.26). Деталь была выращена на 3D-принтере 3D Systems ProX™ DMP 320. Готовая деталь, спроектированная в программном обеспечении Frustrum (Frustrum Inc. Technology) и изготовленная методом 3D-печати металлами компанией 3D Systems, соответствует всем требованиям к условиям нагружения, определенным GE, и занимает ту же опорную поверхность, что и первоначальная опора. При этом ее масса снизилась на 70%.

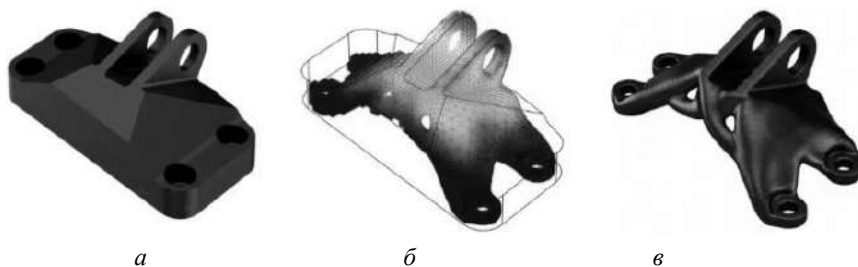


Рис. 3.26

Первоначальный проект опоры (а), проект детали с оптимизированной топологией (б) и деталь (в), изготовленная методом 3D-печати металлом

Применение генеративного дизайна изделий (Generative Design)

Примером применения *генеративного дизайна, созданного искусственным интеллектом*, является разработка конструкции кронштейна авиационного двигателя с помощью приложения Generative Design (GD), недавно анонсированного Autodesk в качестве нового функционала Fusion 360 (рис. 3.27).



Рис. 3.27

Варианты конструкции кронштейна авиационного двигателя

Основное отличие генеративного дизайна заключается в том, что система сама выращивает форму детали в зависимости от поставленных задач и введенных параметров. Не обязательно использовать какой-то прототип для его дальнейшей доработки, как это происходит при топологической оптимизации. Прежде всего необходимо проанализировать конструкцию, задать цель, условия и нагрузки. Целью, как правило, является минимизация веса детали при заданной прочности. Определяются нагрузки, возможные материалы, минимальная толщина модели и коэффициент прочности (рис. 3.28), после чего запускается приложение Autodesk Generative Design, в которое загружается геометрия, используемая как ссылочная. Это могут быть части окружающего узла. Сначала выбирается неизменяемая геометрия, а затем изменяемая геометрия, ограничивающая движение кронштейна.

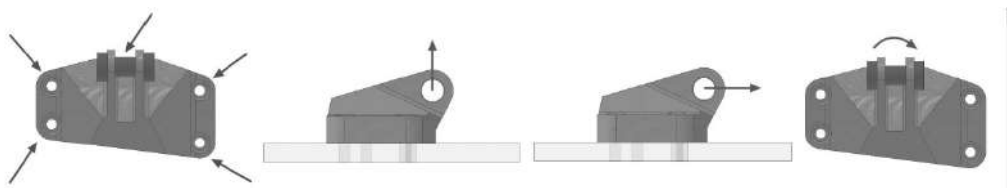


Рис. 3.28

Определение нагрузок и сил, действующих на модель

Перед генерацией вариантов выбираются материалы из предоставленной разработчиком библиотеки. Есть возможность дополнить ее пользовательскими материалами. В процессе генерации можно наблюдать, как изменяется форма деталей, приходя в соответствие с заданными условиями (рис. 3.29).

По завершении процесса можно отсортировать детали по разным критериям, например массе, или отсеять не соответствующие требованиям, а также просмотреть процесс трансформации каждой конфигурации в ходе расчета.

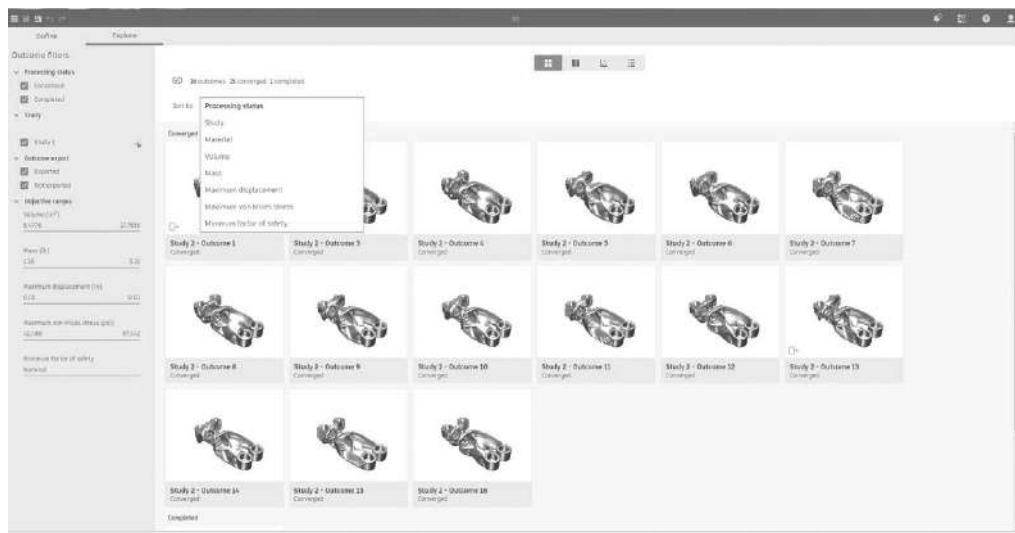


Рис. 3.29

Варианты генеративного дизайна, созданного искусственным интеллектом

Металлические порошки для аддитивных технологий

Порошки — сыпучие материалы с характерным размером частиц до 1,0 мм — условно классифицируют по размерам частиц (по условному диаметру d), подразделяя их на *нанодисперсные* с $d < 0,001$ мкм, *ультрадисперсные* — $d = 0,01$ – $0,1$ мкм, *высокодисперсные* — $d = 0,1$ – 10 мкм, *мелкие* — $d = 10$ – 40 мкм, *средние* — $d = 40$ – 250 мкм и *крупные* — $d = 250$ – 1000 мкм.

В настоящее время не существует общих требований к металлопорошковым композициям, применяемым в аддитивных технологиях. Разные компании — производители машин для аддитивных технологий рекомендуют работу с определенным перечнем материалов, обычно поставляемых компанией-производителем.

В разных машинах используются порошки различного фракционного состава. Одним из параметров, характеризующих порошок, является *средний диаметр частиц* — d_{50} . Например, $d_{50} = 40$ мкм означает, что 50% частиц порошка имеют размер частиц меньше или равный 40 мкм. Так, например, в машинах *Phenix Systems* используется порошок с $d_{50} = 10$ мкм; для машин *Concept Laser* дисперсность порошка лежит в пределах 25–52 мкм при $d_{50} = 26,9$ мкм; для *Arcam* размер частиц составляет 45–100 мкм, для машин *SLM Solutions* — $d_{50} = 10$ – 30 мкм и т. д.

Существенным недостатком в производстве порошков является то, что *отсутствуют стандарты на материалы для аддитивных технологий и методы оценки свойств материалов*, полученных традиционными технологиями, *не могут быть применены к материалам, полученным аддитивными технологиями* в силу наличия анизотропии, неизбежной при послойном принципе создания изделия.

Общим требованием к порошкам для АМ-машин является *сферическая форма частиц*. Сферическая форма обеспечивает более компактную укладку частиц в определенный объем, а также «текучесть» порошковой композиции с минимальным сопротивлением в системах подачи материала. Чем меньше величина d_{50} , тем меньше может быть задан шаг построения, более рельефно могут быть проработаны мелкие элементы детали и более гладкую поверхность можно получить. В процессе построения в зону пятна лазера вводится большое количество энергии, процесс плавления идет очень бурно, металл «вскипает», происходит разбрызгивание расплава и часть металла (строительного материала) вылетает из зоны построения. Визуально это заметно по интенсивному искрообразованию. Если порошок имеет слишком малый размер частиц, то в процессе построения легкие частицы будут «вылетать» из зоны расплава, что приведет к повышенной шероховатости детали и микропористости. Поэтому при работе с мелкодисперсными порошками с $d_{50} < 10$ применяют маломощные и малопроизводительные лазеры. Такие порошки применяют в основном для изготовления микродеталей, которые иным способом изготовить невозможно. Для работы с пирокформными материалами, такими как алюминий и титан, машины должны быть оснащены противопожарной системой и системой предупреждения о возгорании.

Проблема получения порошковых материалов актуальна не только для развития аддитивных технологий, но и для целей классической порошковой металлургии. Металлопорошковые композиции находят применение в таких высокотехнологичных отраслях, как авиастроение, энергетика, военная и космическая техника, судостроение, приборостроение (табл. 3.5). В последние годы отмечается значительный интерес к *объемным наноматериалам*, это обусловлено тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов, в связи с чем *нанопорошковые материалы* могут быть эффективно использованы для целей аддитивных технологий.

Таблица 3.5

Области применения порошковых материалов

Компоненты порошка	Применение
Al–Ni–Co, Fe–Nd–B	Производство магнитов, магниты
Алюминиевая бронза	Судовые винты
Al–Si–Mg	Сплавы с термостабильной структурой
Al–Sn–Cu	Подшипники скольжения
Al-переходные лантаноиды	Сплавы с повышенной термopрочностью
Bi–Te, теллурид висмута	Устройства, использующие эффект Пельтье
Cr–Al	Защитные покрытия
Co–Cr	Сплавы для зубопротезирования
Cu–Ba, Cu–Y	Суперпроводники
Cu–Cr–Zr	Электропроводники без бериллия
Cu–In–Ga–Selenide	Фотогальванические материалы
Cu–Mn–Ni, Cu–Ti–Sn	Режущий инструмент

Компоненты порошка	Применение
Au–Pt–Pd–Ag–In, Ag–Cd–Zn–Cu	Сплавы для пайки
Au–Ag–Cu	Тонкопленочные покрытия
Fe — 14% Cr — 0,4% C	Специальный инструмент и оснастка
Fe–Mn	Износостойкие опоры прокатных станов
Fe — 6% Si	Сердечники трансформаторов
Fe–Si–Al	Магнитные компоненты
Сплавы Mg	Металлические матрицы
Ni–алюмиды	Структурные компоненты и покрытия
Ni–Ce	Катализаторы
Ni–Cr–Fe–Si–B	Порошки для плазменного напыления
Ni–Cr–Mo–B	Антикоррозионные покрытия
Ni–лантаноиды	Топливные элементы
Ag–Cu (72/28)	Паты для пайки
Нержавеющая сталь 304/316	MIM-технология
Сталь Т42	Инструментальная оснастка
Tb–Fe	Опико-электронные устройства

Методы получения нанопорошков для аддитивных технологий

Для получения нанопорошков и объемных наноматериалов широко применяют *методы порошковой металлургии*. Для этого используют *нанопорошки* с размером частиц менее 100 нм, крупнозернистые порошки с нанокристаллической структурой, полученные *методом механического легирования*, или *аморфные порошки*, которые подвергают контролируемой кристаллизации в процессе консолидации.

Перспективными технологиями получения порошков для АМ-машин являются *методы механохимического синтеза*, поскольку они обеспечивают возможность получения разнообразных по химическому составу порошковых материалов наноструктурных размеров.

Методы механохимического синтеза. *Механосинтез* (рис. 3.30, 3.31) как метод высокоэнергетического механического воздействия на твёрдое тело с целью получения *нанопорошков* разделяют на две основные категории: *механический размол (mechanical milling, ball milling)* и *механическое сплавление (mechanical alloying)*.

Механический размол используется как для измельчения исходного материала, так и для перевода его в аморфное состояние. *Механическое сплавление* обеспечивает измельчение, перемешивание, массоперенос и химическое взаимодействие порошков нескольких чистых элементов, соединений или сплавов. С помощью *механического сплавления* можно получать вещества как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

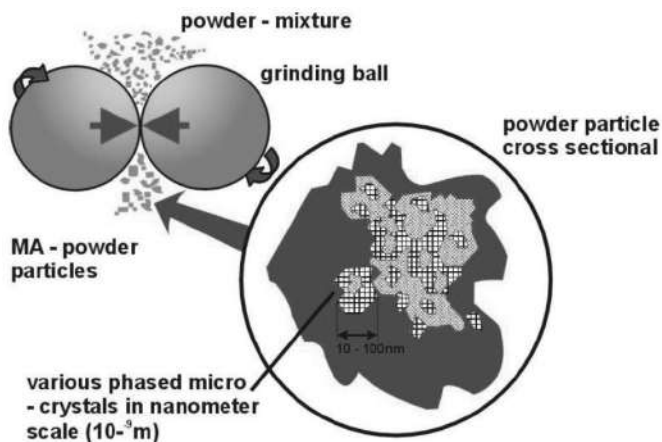


Рис. 3.30

Схема процесса механосинтеза

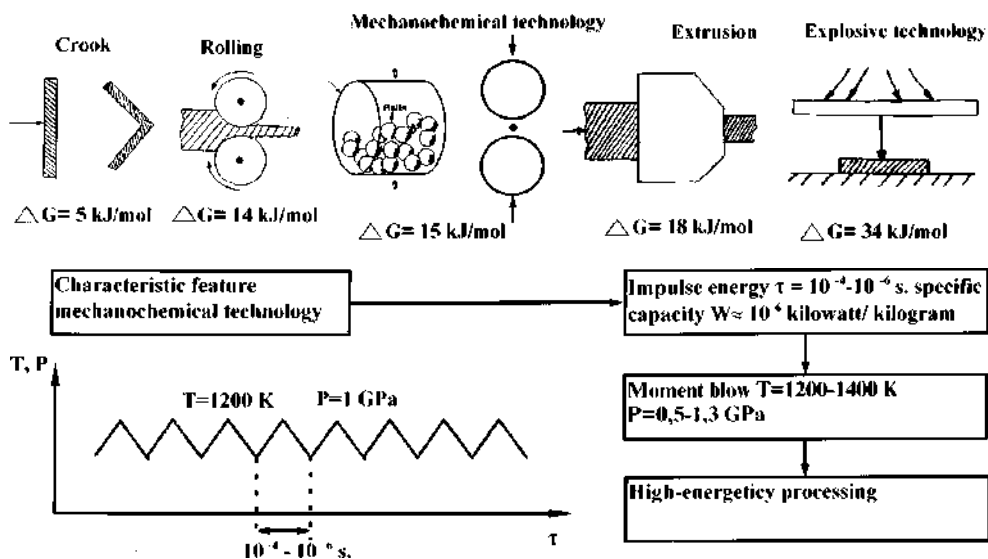


Рис. 3.31

Особенности механохимической технологии

Механохимический синтез металлических соединений. Отличительной особенностью механохимических процессов является высокая доза энергии, подводимой к обрабатываемому материалу за короткий промежуток времени. С помощью данной технологии можно получать *тугоплавкие соединения*, которые являются основой для получения современных конструкционных и инструментальных материалов и покрытий.

Известно, что при обработке металлических порошков в высокоэнергонапряженных мельницах создаются условия, аналогичные обработке металлов на *наковальнях Бриджмена*. Металл приобретает свойство «квазижидкости», и тем самым создаются благоприятные условия для интенсификации диффузионных

процессов. Время механического воздействия на частицу порошка при обработке в атритере между двумя актами составляет 100 мс, частота таких воздействий — примерно 10^{-1} с. В результате такой обработки металл приобретает энергию порядка сотен кДж/моль, что соизмеримо с энергией кристаллической решетки. В этих условиях скорости массопереноса значительно возрастают по сравнению с обычной диффузией и становятся соизмеримы со скоростями диффузии в жидкости (10^{-4} – 10^{-5} см²/с). Происходит взаимодействие на границе раздела частиц металлов, заключающееся в последовательной смене стадий процессов диссипации энергии. В случае взаимодействия двух частиц *A* и *B* стадии процесса имеют следующий порядок: фрагментация частиц → сварка фрагментов → формоизменение сварных фрагментов с образованием равноосных частиц → сварка равноосных частиц. Критическим параметром для перехода от одной стадии к другой является *предельная плотность энергии деформации*.

В реальных условиях процессы механохимического синтеза металлических соединений протекают гораздо сложнее. Макрокартина описания процесса синтеза металлических соединений характерна как для «холодного», так и для «высокотемпературного» синтеза. Отличием «высокотемпературного» синтеза от «холодного» является то, что в результате «высокотемпературного» синтеза создаются благоприятные условия для самовозгорания и дальнейший процесс синтеза осуществляется за счет тепла химической реакции. Как правило, в случае «холодного» синтеза конечный продукт находится в неравновесном состоянии, а в случае «высокотемпературного» синтеза — в равновесном. Образование *метастабильных структур* может происходить как в процессе *механолегирования одного металла в другой*, так и в процессе *механоактивации металлического соединения*. Различают следующие виды метастабильных металлических соединений и материалов на их основе, полученные в результате *механолегирования* и *механоактивации*: *метастабильные твердые растворы, аморфные фазы, химические соединения, нанокмпозиты (нанокристаллические материалы) и квазикристаллы (квазикристаллические материалы)*.

Впервые метастабильные твердые растворы были получены в условиях высокого давления со сдвигом в наковальнях Бриджмена. Механическое воздействие ускоряло процессы фазообразования (по сравнению с термической активацией), стимулировало образование пересыщенных твердых растворов, приводило к *аморфизации* структуры. Для большинства систем процесс механолегирования значительно *увеличивает растворимость металла в металле*. Для некоторых систем полученные значения соответствуют растворимостям при залке из жидкого состояния.

Аморфные сплавы, полученные методом механического легирования, как правило, относятся к системам, в которых закалкой из жидкого состояния получают аморфные фазы. К таким системам относятся Ni–Nb, Ni–Zr, Ni–Ti, Co–Zr, Fe–Zr, Cu–Ti, Cu–Zr, Fe–Si–B, Ni–Si–B и др. Для некоторых систем наблюдаются различия в области концентраций исходных компонентов, где образуется аморфная структура. Однако, как правило, аморфные сплавы, полученные

методом механического легирования, обладают более широкой концентрационной областью существования аморфной фазы, чем сплавы, полученные закалкой из жидкого состояния. Важнейшим свойством аморфных сплавов является их *термическая стабильность*.

С помощью механохимического синтеза возможно получение различных *химических соединений*: интерметаллидов, сульфидов, фосфидов, карбидов, боридов, силицидов, нитридов и оксидов. Наибольшее количество литературных данных приходится на механохимический синтез интерметаллидов. При механохимическом синтезе нитридов на примере системы Ti–Al–N рассмотрен механизм образования нитридов титана, основанный на процессах трибоабсорбции азота титаном. Образование нитридов происходило только при длительном размоле, характер рефлексов от данных соединений на рентгенограмме соответствовал неравновесному состоянию. Образование нитридов происходило чрезвычайно медленно, их состав, как правило, соответствовал низшим нитридам.

Образование карбидов, боридов и силицидов при механохимическом синтезе протекает по одной из реакций:

- прямое образование соединения;
- образование аморфной фазы, а затем ее кристаллизация при отжиге;
- образование метастабильной наноструктуры с последующим ее переходом в равновесную фазу при отжиге;
- образование дисперсной смеси двух фаз с последующим ее переходом в химическое соединение при отжиге.

В процессе *механолегирования углеродом* многокомпонентных систем на базе титана (Ti–Mo–Ni) в качестве исходных компонентов использовали порошки титана, молибдена, никеля и графита. Процесс осуществляли в вибрационной мельнице. В процессе исследования установлено, что синтез карбида титана происходит после 50 ч размола. Введение никеля ускоряет этот процесс. Атмосфера механоактивации оказывает влияние только на размер частиц карбида титана после спекания.

В системах «металл — неметалл» при механолегировании могут образовываться химические соединения. При этом процесс образования данных соединений может иметь различные схемы: прямой синтез, синтез при последующем отжиге, синтез через образование промежуточных неравновесных фаз. Как правило, образование подобных соединений происходит только после длительной механоактивации. Образующиеся при этом соединения чрезвычайно мелкодисперсные (100–200 Å) и неравновесные.

Нанокристаллическая структура полученных методом механохимического синтеза порошковых высокоазотистых аустенитных сплавов системы Fe–Cr–Ni–Mn–N представлена на рисунке 3.32. В результате механического легирования в атмосфере аммиака из порошков были созданы порошковые высоколегированные аустенитные сплавы со сверхравновесным содержанием азота и размером нанокристаллов аустенита 30–36 нм.

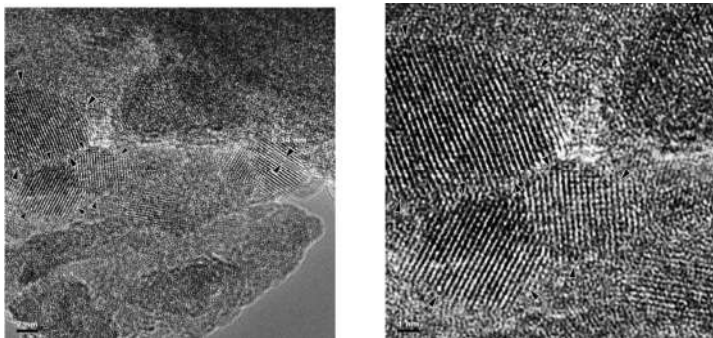


Рис. 3.32

Типичная нанокристаллическая структура высокоазотистого порошкового сплава системы Fe–18Cr–8Ni–12Mn–0,9N, полученного механолегированием

Атомизация. Существуют разнообразные методы получения металлопорошков, условно их разделяют на *физико-химические* и *механические*. К *физико-химическим* относят методы, связанные с физико-химическими превращениями исходного сырья, при этом химический состав и структура получаемого порошка существенно отличаются от исходного материала. *Механические методы* обеспечивают производство порошка из сырья без существенного изменения химического состава. К механическим методам относятся, например, многочисленные варианты *размола в мельницах*, а также *диспергирование расплавов посредством струи газа или жидкости*, этот процесс называют также *атомизацией*.

Частицы порошков, получаемых механическими методами путем размола, имеют *осколочную, неправильную форму*. В изготовленном порошке содержится относительно большое количество примесей — продуктов износа размольных тел и футеровки мельницы. Поэтому эти методы *не применяют* для получения порошков, используемых в *аддитивных технологиях*.

Диспергирование расплава — наиболее производительный, экономичный и эффективный способ получения мелких и средних порошков металлов. 60–70% объема всех промышленных порошков получают именно этим методом. *Распыление (атомизацию)* широко применяют при производстве *порошков многокомпонентных сплавов*, в частности с *аморфной структурой*, которая позволяет достичь равномерного химического состава композиции даже при содержании легирующих компонентов выше их предела растворимости в основном компоненте сплава. Кроме того, порошки, полученные с использованием методов диспергирования расплавов, имеют форму частиц, близкую к сферической.

Более 90% всех порошков, применяемых в аддитивных технологиях, получают методами диспергирования расплава. Основными технологиями получения порошков для *АМ-машин* являются:

- газовая атомизация;
- вакуумная атомизация;
- центробежная атомизация.

Газовая атомизация. Согласно этой технологии металл расплавляют в плавильной камере (обычно в вакууме или инертной среде), а затем сливают в управляемом режиме через специальное устройство — распылитель, где производится разрушение потока жидкого металла струей инертного газа под давлением (рис. 3.33). Для получения мелких порошков ($d = 10\text{--}40$ мкм), наиболее часто применяемых в аддитивных технологиях, используют так называемые *VIM-атомайзеры* (*Vacuum Induction Melting*), в которых плавильную камеру для минимизации контакта расплава с кислородом и азотом вакуумируют.

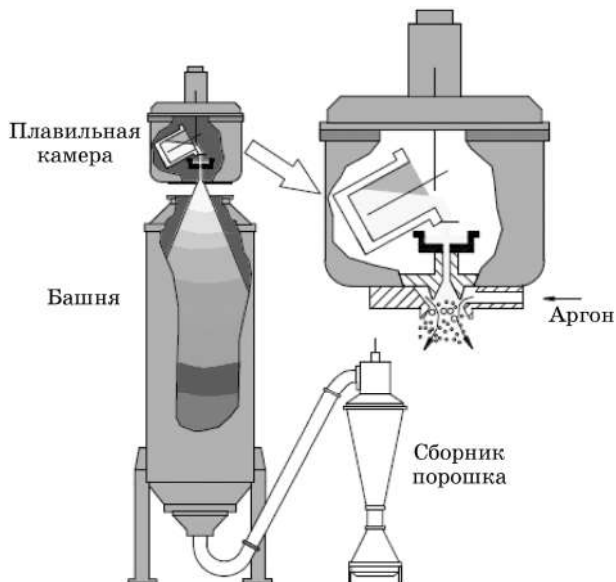


Рис. 3.33

Схема атомайзера VIGA

Технологию получения порошков с использованием машин для вакуумного плавления называют *VIGA* — *Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization*, т. е. технология газового распыления металла, расплавленного в вакуумной камере путем индукционного нагрева. Применяют как поворотные тигли, так и тигли с донным сливом. Для плавки можно использовать керамические или графитовые тигли. В зависимости от материала тигля температура плавления может достигать 1900°C . Расплавленный металл сливают в специальный приемник, к которому подводят инертный газ под давлением (обычно аргон, иногда азот).

Процесс распыления металла имеет три фазы — *начальную*, *рабочую* и *заключительную*. В *начальной фазе* система выходит на рабочий режим: открывается клапан для слива металла (необходимо некоторое время для стабилизации потока), включается подача распылительного газа, причем в точно определенном соотношении между количеством металла и распыливающего газа. Эта фаза длится несколько секунд. Далее начинается *рабочая фаза*, в которой процесс слива металла стабилизируется и достигается требуемое соотношение расхода металла и аргона в распылителе. В конце рабочего процесса (*заклучительная фаза*) скорость выхода металла из тигля снижается, параметры потока

изменяются и нарушается баланс между соотношением массы металла и газа. Этот процесс также длится несколько секунд. В первой и заключительной фазах порошок получается *некондиционным*. Поэтому для повышения производительности и эффективности системы необходимо увеличивать долю рабочей фазы в общем балансе времени цикла атомизации.

Узел атомизации, где происходит собственно процесс распыливания металла, — весьма сложное устройство, в котором для качественного распыливания должно быть выдержано определенное соотношение между расходом металла и расходом газа. Минимальный расход металла составляет примерно 8 кг/мин или около 1,0 л/мин (по стали). Поэтому если атомайзер имеет тигель объемом 1,0–3,0 л, использовать его для коммерческого получения порошков нецелесообразно. Весь процесс будет слишком кратковременным для стабилизации распыливания в рабочей фазе, и выход кондиционного порошка будет невелик. Это приемлемо для исследовательских целей, но нецелесообразно для коммерческого использования. Для производства порошков технически рациональной нижней границей объема тигля считается 5,0 л (около 40 кг по стали). В этом случае время распыливания составит примерно 5 мин, а длительность рабочей фазы — около 4,5 мин. Фракционный состав порошка может быть расширен путем увеличения расхода металла через сливной канал (рис. 3.34).

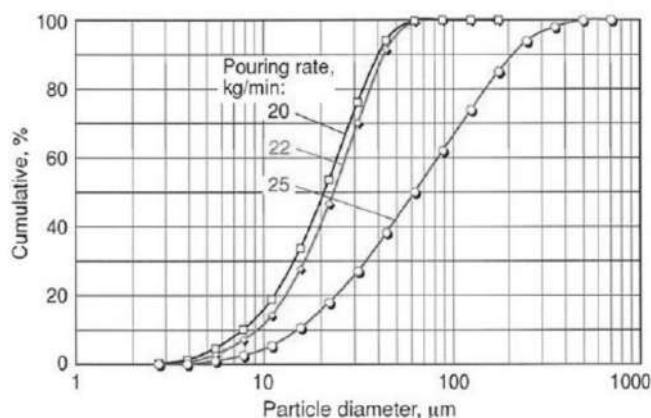


Рис. 3.34

Фракционный состав порошка в зависимости от расхода металла через сливной канал (20, 22 и 25 кг/мин)

Атомайзеры типа *VIGA* применяются, в частности, для получения следующих порошков:

- никелевые жаропрочные сплавы (например, Inconel 718, Rene 88 и т. д.) для деталей авиационных и стационарных турбин;
- сплавы на основе кобальта для использования в медицине, стоматологии и производстве мишеней ионного распыления;
- порошки для плазменного напыления (например, NiCrAlY, CoCrAlY и т. д.) защитных покрытий на детали из жаропрочных сплавов;
- порошки для гранульной металлургии (например, 17–4 PH, 316L) для автомобильных деталей массового производства;

- композиции для спекания в порошковом слое (например, кобальтовые сплавы и драгоценные металлы) для применения в АМ-машинах;
- высоколегированные стали (например, инструментальная и быстрорежущая сталь) с очень высоким содержанием карбидов;
- цветные металлы (например, медные или оловянные сплавы) для различного применения.

Технология EIGA (Electrode induction guide inert gas atomization — индукционная плавка электрода с распылением газом) является одним из видов газовой атомизации. Данная технология разработана для получения порошков реактивных металлов — Ti, Zr, Hf, V, Pt, Ir, Nb, Mo и т. д., поскольку плавка этих металлов в керамических тиглях затруднена даже в условиях вакуума.

EIGA-атомайзеры применяют для получения металлических порошков методом распыления в струе аргона. В конструкции атомайзера может быть предусмотрена возможность слива металла в изложницы, т. е. он может быть использован в качестве плавильной установки.

Согласно *технологии EIGA* (рис. 3.35) предварительно выплавленные в форме электродов прутки (*feed stock* — сырье, исходный материал) подвергаются индукционной плавке.

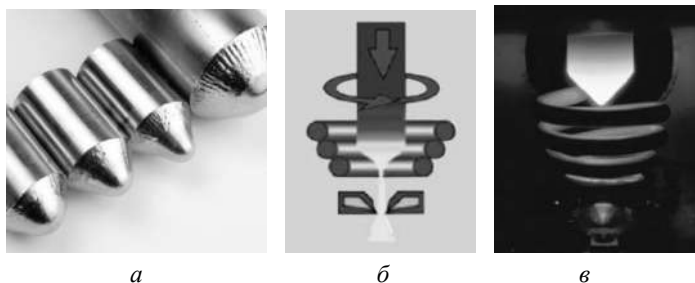


Рис. 3.35

Технология EIGA:

a — исходный материал (*feed stock*) для получения порошка; *б* — схема процесса; *в* — процесс EIGA.

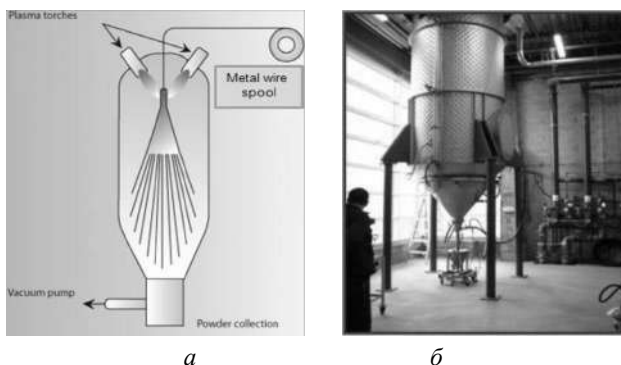


Рис. 3.36

Технология Plasma Atomization:

a — схема процесса плазменной атомизации; *б* — атомайзер Raymor.

Вакуумная атомизация. Процесс вакуумной атомизации в зарубежной литературе часто называют *soluble gas atomization*, т. е. атомизация за счет растворенного в расплаве газа. Суть его состоит в следующем: атомайзер (рис. 3.37) состоит из двух камер — плавильной и распылительной. В плавильной камере создают избыточное давление газа (водород, гелий, азот), который растворяется в расплаве. Во время атомизации металл под действием давления в плавильной камере поступает вверх к сопловому аппарату, выходящему в распылительную камеру, где создают вакуум. Возникающий перепад давлений побуждает растворенный газ к выходу на поверхность капель расплава и «взрывает» капли изнутри, обеспечивая при этом сферическую форму и мелкодисперсную структуру порошка.

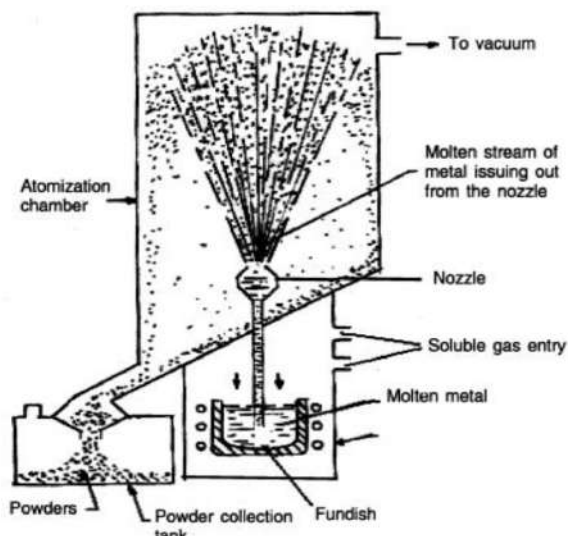


Рис. 3.37

Схема процесса *soluble gas atomization*

Центробежная атомизация. Технологии *центробо́ежной ато́мизации* весьма разнообразны. Наибольший интерес представляют технологии, которые позволяют получать *порошки реактивных и тугоплавких металлов*, являющихся наиболее ценными для аддитивных технологий. Технология *REP — Rotating Electrode Process* — предполагает распыление расплава, создаваемого электрической дугой между прутком (обычно $\varnothing 15\text{--}75$ мм) материала и вольфрамовым электродом (рис. 3.38). Главным достоинством технологии является полное исключение контакта расплава с тиглем и разливочными устройствами, как в технологии *VIM* или при центробежном распылении на вращающемся диске.

Вариантом этой технологии является процесс *PREP — Plasma Rotating Electrode Process*, в котором плавление металлического прутка производят высокоскоростным потоком ионизированного инертного газа. Технологии *REP* и *PREP* применяют для получения особо чистых мелкодисперсных порошков сферической формы. Сравнение структуры порошков Ti-6Al-4V (рис. 3.39), полученных методами *атомизации инертным газом* и *центробо́ежной плазмен-*

ной атомизацией (*PREP*), показало, что частицы порошка, полученного методом *PREP*, отличаются правильной сферической формой и отсутствием *самелитов* — пылевидных частиц, налипающих на более крупные в результате соударения в процессе газовой атомизации.

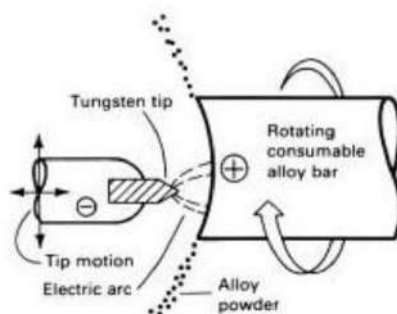


Рис. 3.38

Схема процесса *Rotating Electrode Process*

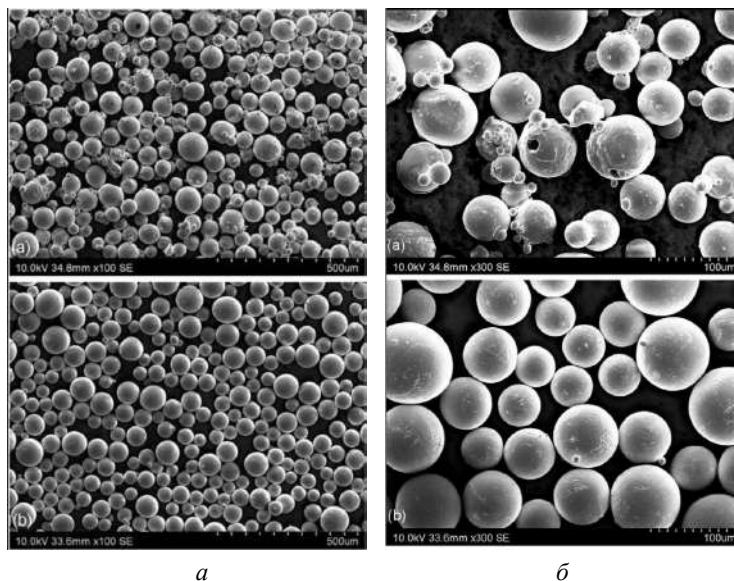


Рис. 3.39

Морфология порошков *Ti-6Al-4V*, полученных методами:

a — атомизации инертным газом; *б* — центробежной плазменной атомизации (*PREP*).

Разновидностью газовой атомизации является атомизация с использованием энергии плазмы. Эта технология предназначена для изменения морфологии порошков, полученных не методами диспергирования расплава либо «исправления» геометрии некондиционных порошков. Суть процесса (рис. 3.40) состоит в том, что исходный «неправильный» порошок дообрабатывают в струе плазмы, в результате чего частицы порошка приобретают правильную сферическую форму (рис. 3.41).

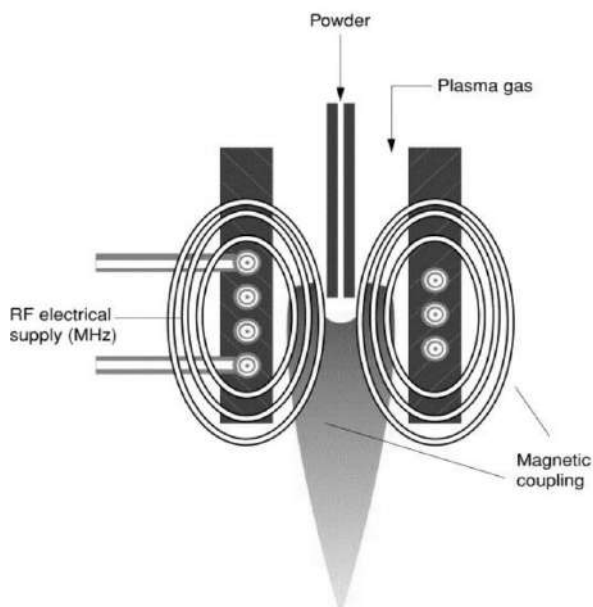


Рис. 3.40

*Схема процесса плазменной обработки порошка.
Стрелки Powder и Plasma gas — направление подачи
исходного порошка и газа, ионизируемого в плазматроне*

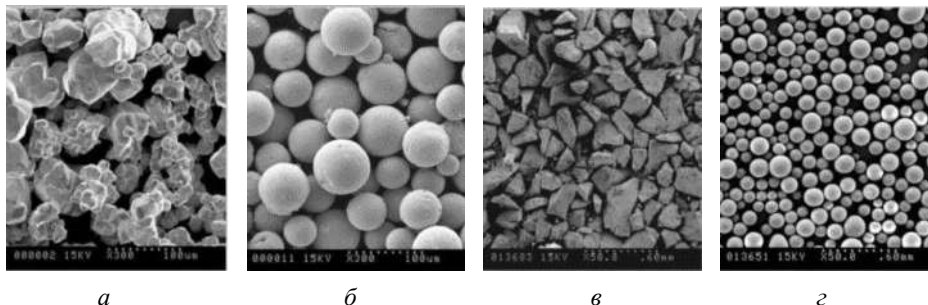


Рис. 3.41

*Сравнение морфологии исходного порошка и порошка, прошедшего плазменную обработку:
а — вольфрам до обработки; б — вольфрам после обработки $d_{50} = 50$ мкм; в — SiO₂ до
обработки; г — SiO₂ после обработки.*

Технология spray forming. Технология *spray forming* объединяет в себе процессы литья (плавка металла) и распыления металла (порошковая металлургия). В конечном итоге получается заготовка, полученная послойным синтезом, что и роднит технологию *spray forming* с АФ-технологиями.

Технология *spray forming* разработана в первую очередь для изготовления ответственных деталей аэрокосмического назначения из специальных сплавов с повышенными требованиями. Она также нашла коммерческое применение в серийном производстве, в частности для изготовления гильз цилиндров из

сплавов $Al-Si$ для двигателей автомобилей «мерседес». Данная технология успешно применяется для получения заготовок из сплавов, склонных к ликвации при кристаллизации, в частности сплавов, содержащих медь и используемых для производства сверхпроводников ($CuSn$), высокопрочных инструментов ($CuMnNi$, $CuAlFe$) для нефтедобывающей и горнорудной промышленности.

Spray forming — технология получения заготовок из конструкционных и специальных сплавов распылением (атомизацией) металла была предложена в 1970 г. профессором *Singer* (*Swansea University*, Великобритания). Суть технологии заключается в послойном напылении металла на подложку и «выращивании» болванки (заготовки) для последующей механообработки. Металл расплавляется в плавильной камере, затем специальным соплом распыляется потоком инертного газа, частички металла размером 10–100 мкм осаждаются на подложку, формируя массив болванки (рис. 3.42).

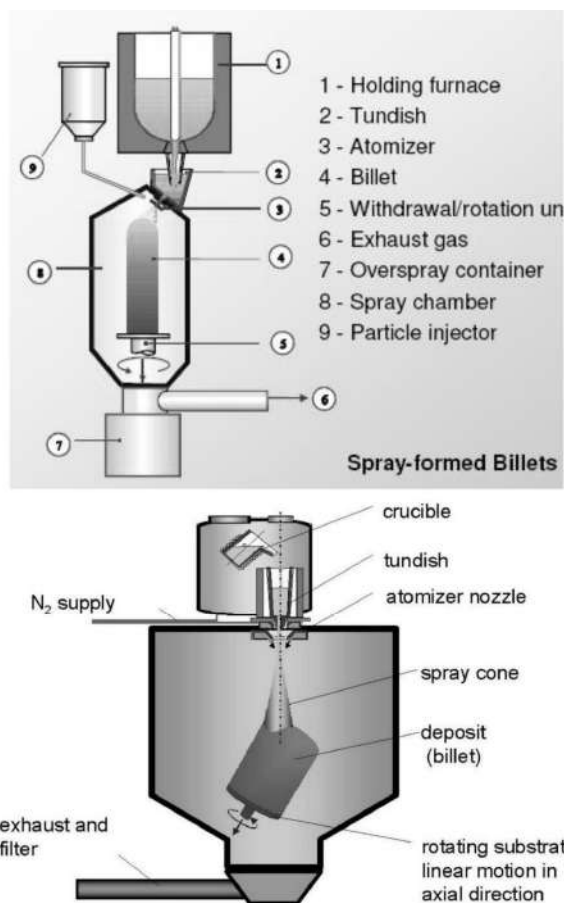


Рис. 3.42

Схема технологии *spray forming*:

1 — тигель; 2 — сливное устройство; 3 — подвод газа; 4 — выращиваемая болванка; 5 — вращающаяся подложка; 6 — отвод газа; 7 — бункер для порошка; 9 — (опция) бункер для подшихтовки дополнительного материала.

В отличие от литой заготовки, полученной заливкой металла в изложницу, заготовка, изготовленная методом *spray forming*, имеет высокую однородность микро- и макроструктуры материала (рис. 3.43).

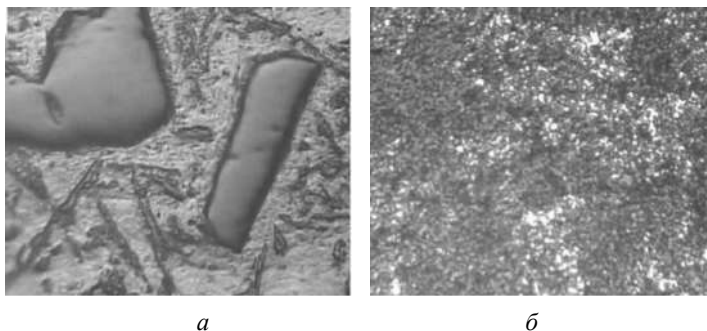


Рис. 3.43

Микроструктура сплава Al-15% Si:

a — отливка; *б* — *spray forming* (×400).

Равномерность распределения ингредиентов по массиву заготовки и равномерность микроструктуры (рис. 3.44) являются главными преимуществами данной технологии. К недостаткам следует отнести относительно высокие потери материала (до 20%) при атомизации и осаждении металла на подложку и относительную сложность управления процессом, требующим высоких профессиональных навыков персонала.

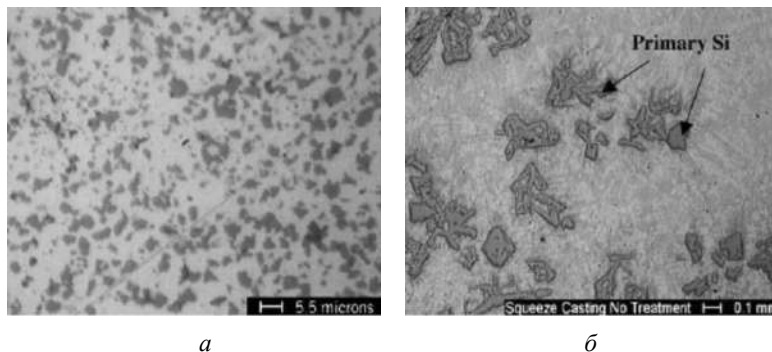


Рис. 3.44

Распределение Si в образце сплава Al — 25% Si — 0,89% Cu — 1% Ni — 0,84% Mg:

a — *spray forming*; *б* — отливка + ковка.

Особенностью метода *spray forming* является наличие микропор в структуре материала, появление которых связывают с «захватом» молекул газа при атомизации и осаждении частичек металла и с «неплотным» спеканием частиц друг с другом при кристаллизации. Пористость металла устраняют горячим изостатическим прессованием (*HIP*) и последующей обработкой давлением — прокаткой или ковкой.

Платформа с подложкой, на которой «выращивается» заготовка, может совершать возвратно-поступательное движение — тогда получается заготовка в

виде ленты (рис. 3.45а), или вращательное движение относительно оси потока распыляемого металла — для получения цилиндрической заготовки в виде болванки (рис. 3.45б, 3.46). Вращательное движение относительно оси, перпендикулярной оси потока, позволяет получать заготовки типа «кольцо» или «труба» (рис. 3.45в).



Рис. 3.45

Получение заготовок разных типов (технология spray forming)



Рис. 3.46

Цилиндрическая заготовка, полученная методом spray forming

Технология *spray forming* открывает широкие возможности для создания так называемых *градиентных материалов* (с переменными по сечению физико-химическими свойствами), которые могут быть получены путем послойного нанесения различных материалов через два (или более) распылительных сопла. В связи с развитием и повышением технического уровня прототипирующих машин может представлять интерес практическое применение технологии *spray forming* для получения изделий путем напыления металла на керамическую модель (*реплику*). Суть технологии заключается в следующем (рис. 3.47): по *CAD-модели* на прототипирующей машине, например SLA-установке, выращивается *стереолитографическая мастер-модель*, по которой изготавливается *силиконовая* или *RIM-форма*.

В форму заливают жидкую керамику и получают керамическую модель-реплику. Керамическую модель устанавливают в *spray forming-машину* и послойно напыляют на нее расплавленный металл. Таким образом, получают «слепок» с керамической реплики. После механической обработки (удаления облоя и обработки в размер по посадочным поверхностям) получают конечное изделие. Эта технология представляет наибольший интерес для получения пресс-форм и технологической оснастки.

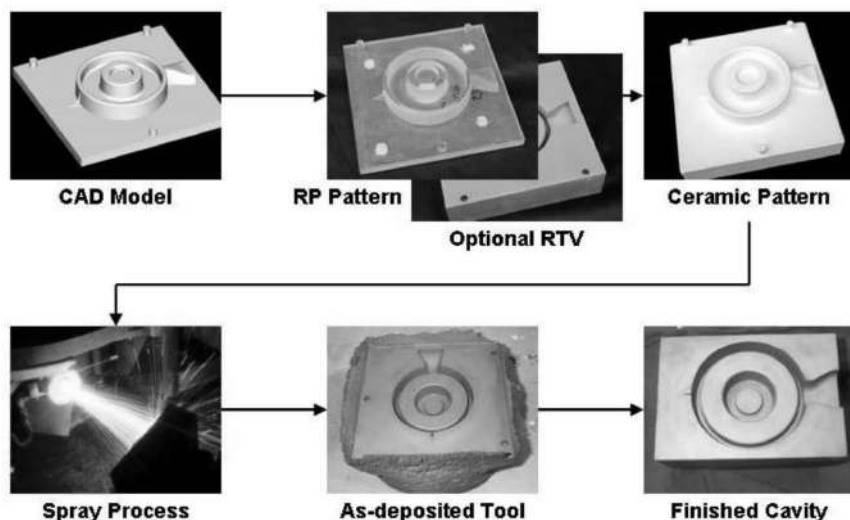


Рис. 3.47

Процесс получения изделий напылением металла на керамическую модель

Компания *RSP Tooling* (*RSP* — *Rapid Solidification Process, CHIA*) стала разработчиком нового способа изготовления инструментальной оснастки с использованием технологии *spray forming*. Машина *RSP* представляет собой сочетание плавильной машины и атомайзера (устройства для распыливания) (рис. 3.48). Металл (это могут быть и различные сплавы) плавится в тигле в инертной атмосфере и под давлением направляется к распылительному соплу, где посредством струи азота происходит мелкодисперсное дробление жидкого металла и быстрое отверждение частиц (рис. 3.48). Около 70% частиц «долетают» до керамической модели уже в твердом состоянии, остальные 30% — в полужидкой фазе. Оставшегося тепла достаточно, чтобы связать (сварить) между собой все частицы. Исследования показали, что металл имеет более однородную и мелкозернистую структуру с менее выраженной сегрегацией, чем при литье. Частицы металла налипают на керамическую модель, формируя тело «слепок». Платформа, на которой закреплена керамическая модель, имеет возможность перемещения в пространстве рабочей камеры машины, и оператор, поворачивая платформу, обеспечивает равномерное нанесение металла. После завершения процесса и остывания в течение 1,5–2 ч керамическая модель извлекается из металлического «слепок» и производятся стандартные технологические операции — механо- и термообработка.

Машина *RSP* может изготавливать детали с максимальными размерами — 180×180×100 мм. Продолжительность рабочего цикла составляет 3–4 ч, в течение одного рабочего дня может быть изготовлено 2–4 изделия.

Одним из преимуществ данной технологии является возможность получения *биметаллических композиций*. Например, рабочая часть кокиля формируется из специальной стали, а тело — из обычной недорогой стали или цветного металла с повышенной интенсивностью теплоотдачи (рис. 3.49). Данная техно-

логия пока не нашла коммерческого применения, но представляет несомненный интерес.

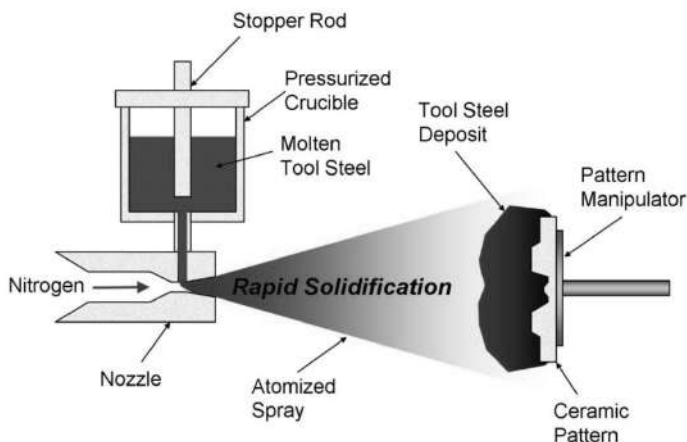


Рис. 3.48

Схема работы RSP-машины

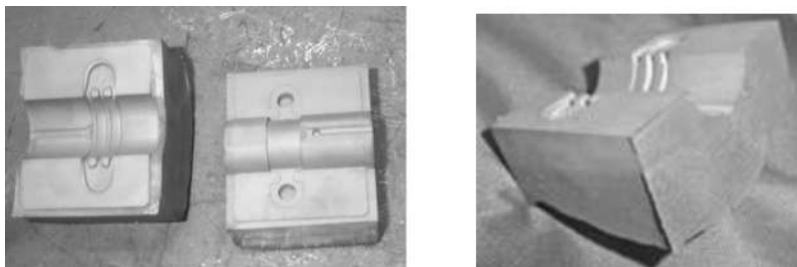


Рис. 3.49

Биметаллические композиции

Сплавы системы Al–Zn–Cu–Mg относят к высокопрочным материалам. Дальнейшее улучшение их прочностных характеристик сдерживается макросегрегацией, возникающей в литой заготовке. Технология *spray forming* способствует устранению этой проблемы. Сплав системы Al–Zn–Cu–Mg, полученный новым способом, показал более высокую ударную вязкость и усталостную прочность, чем кованный алюминий.

Одним из ограничений в применении сплавов Al–Li является анизотропия у деталей, изготавливаемых из литых заготовок. Сплав, полученный по технологии *spray forming* с увеличенным содержанием лития, имеет меньшую анизотропию. Экспериментально показано отсутствие проблем с растрескиванием отливки и макросегрегацией, которые имеют место при получении заготовки литьем. Получен сплав с содержанием лития 4% по весу, имеющий плотность 2,4 г/см³ и с удельной жесткостью на 30% выше, чем у обычных алюминиевых сплавов. Были также получены сплавы Al–Cu–Mg–X с улучшенными по срав-

нению с литейными сплавами прочностными свойствами и характеристиками износа при повышенных температурах.

Достоинством данной технологии является возможность создания *новых материалов* с уникальными свойствами, а также разнообразных *покрытий*. Получены *композиционные материалы* (ММС, *metal matrix composite*), в которых матричная основа усилена *керамикой* до 15% по объему, показывающие повышенную жесткость и имеющие повышенное сопротивление износу. Эти материалы изготовлены путем вдувания частиц керамики в распыленный поток металла в процессе осаждения металла по технологии *spray forming*.

Получен уникальный материал Al–Si с содержанием кремния 70% по весу, такой сплав невозможно получить методами литья из-за катастрофического охрупчивания вследствие выпадения крупных зерен кремния при кристаллизации и засорения оксидами. Изменяя соотношение кремния и алюминия, можно получить сплавы с заданным коэффициентом термического расширения (постоянным в широком диапазоне температур). Эти сплавы имеют перспективы применения в микроволновых устройствах и пленочных радиаторах, использующихся в телекоммуникационных системах, аэрокосмической и оборонной промышленности. Примеры деталей авиадвигателя, полученные с использованием технологии *spray forming*, показаны на рисунке 3.50.



Рис. 3.50

Детали авиадвигателя, полученные по технологии spray forming

Европейскими лидерами в освоении технологий *spray forming* являются компания *Sandvik Osprey* (Великобритания), которая также занимает передовые позиции по выпуску порошковых металлов и оборудования для их производства, и немецкая фирма *ALD*, специализирующаяся на выпуске литейного оборудования, вакуумных печей и технологического оборудования для термообработки и порошковой металлургии.

В США ведущие позиции в этой области занимают *General Electric*, *Teledyne Allvac*, а также компания *Sprayform Technologies International* — совместное предприятие *Pratt & Whitney* и *Howmet*, разработавшее технологию получения пресс-форм (заготовок) турбинных дисков диаметром до 1400 мм.

Компания *Spray Steel* производит в год до 4000 т заготовок из сталей различного назначения, из которых, в частности, фирма *Bohler-Uddeholm Ag* (Австрия) изготавливает металлорежущий инструмент.

Технология *spray forming* имеет большие перспективы для создания новых конструкционных *наноструктурных материалов*, в частности для дальнейшего развития отечественной технологии *интенсивной пластической деформации (ИПД)*.

Разновидность ИПД — *равноканальное угловое прессование (РКУП)* — позволяет получать массивные наноструктурные заготовки диаметром до 85 и длиной до 300 мм, пригодные для использования в машиностроении. В процессе РКУП заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся под углом 90° канала с одинаковыми поперечными сечениями (в зависимости от деформируемого материала — при комнатной или повышенных температурах). «Наноструктурность» материала получают за счет деформации сдвигом.

Наноструктурные материалы за счет ИПД имеют высокую прочность и уникальную пластичность. Для формирования наноструктур методом ИПД весьма важным является не только число проходов, но и однородность исходного массива, равномерность распределения компонентов, составляющих сплав, по объему исходного материала. Технология *spray forming* позволяет получить хорошо подготовленный для ИПД материал.

Одним из направлений использования наноматериалов является *подшипниковка ультрадисперсных порошков в распыляемый расплав* основного, матричного металла. Этот метод позволяет создавать уникальные сплавы с равномерным включением в объемную структуру наночастиц различных материалов — металлов, включая редкоземельные, оксидов и пр.

В последние годы все большее внимание уделяется исследованию порошковых наноматериалов, имеющих уникальные физико-механические свойства, значительно отличающиеся от свойств обычных крупнозернистых материалов.

Улучшение качественных показателей деталей, получаемых методами порошковой металлургии, литья, обработки давлением и др., может быть достигнуто *введением* в исходные материалы *наноразмерных добавок*. Наноструктуризация поверхностей деталей подшипников повышает их долговечность в 2–3 раза (с 150–200 до 500–600 млн циклов), долговечность инструмента возрастает в 5–6 раз, применение объемных наноматериалов на металлической основе делает возможным инновационное перевооружение промышленности, ресурс изделий различного назначения, изготовленных по нанотехнологии, может увеличиться от 200 до 500%.

Именно поэтому *порошковые наноструктурированные материалы* представляются наиболее перспективными для целей аддитивных технологий.

Компактирование порошков методами аддитивных технологий

Послойный синтез предполагает проведение построения в среде инертного газа с охлаждением определенных зон, с местной усадкой металла, с захватом молекул газа окружающей среды (азота или аргона), с образованием дефектов, вызванных работой лазера, неоднородностью модельного материала и др. Модельные (строительные) материалы могут быть жидкими (фотополимерные смолы, воски и др.), сыпучими (пески, порошковые полимеры, металлопорошковые композиции), в виде тонких листов (полимерные пленки, металлическая фольга и др.), а также в виде полимерной нити или металлической проволоки, расплавляемой непосредственно перед формированием слоя построения.

С точки зрения способа послойного формирования изделия можно выделить три направления развития аддитивных технологий:

- порошковые технологии;
- экструдирование;
- фотополимеризация;

Селективное лазерное спекание (SLS-технологии, Selective Laser Sintering). В принтерах, работающих по такой технологии, сначала формируется слой материала, после чего происходит выборочное спекание порошка лазером, при этом частички порошка связываются в соответствии с текущим сечением исходной модели. В качестве исходного материала SLS-технологии используются полимерные и керамические порошки и термопластики.

Так как плавление материала происходит выборочно по заданной траектории, то достоинством этой технологии является возможность одновременно производства нескольких деталей, что приводит к повышенной производительности всего аддитивного процесса.

Прямое лазерное спекание металлов (DMF, Direct Metal Fabrication). Эта технология является частным случаем селективного лазерного спекания с применением металлопорошков. Из таких порошков возможно создавать детали сложной формы, которые трудно получить литьем, а также «вырастить» их на заранее подготовленном изделии.

На сегодняшний день производится широкий спектр металлических порошков на основе никеля, стали, титана, алюминия, бронзы и драгоценных металлов. Важными для современной промышленности являются никель и сплавы на его основе. Их важность и значимость объясняется тем, что детали, полученные на их основе, способны выдерживать большие нагрузки, в том числе и температурные. Порошки, полученные с применением специальных устройств — атомайзеров, применяются в AF-технологиях.

Исследование применения металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ в технологии лазерного спекания показало, что детали, полученные по данной технологии, на 99,99% состоят из металла и соответственно имеют высокие механические свойства.

Селективное лазерное плавление (SLM-технология, Selective Laser Melting). Данная технология является аналогом лазерного спекания металлов, при котором происходит избирательное плавление порошка в зоне пятна лазерного луча. Материал полностью плавится и образует контакт с предыдущим слоем.

Исследования показали, что прочность деталей, полученных методом SLM, главным образом зависит от способа обработки порошкового материала при помощи лазерного луча.

Выделяют четыре способа формирования нового слоя. В первом случае треки с материалом располагаются на близком друг от друга расстоянии, равном диаметру лазерного луча. Во втором — расстояние между треками меньше диаметра луча, что приводит к пористости образцов и, как следствие, к невысоким механическим свойствам деталей. В третьем способе обработка лазерным лучом происходит в два приема — сначала обрабатывается слой материала с шагом переплавленного трека, а затем луч проходит между уже переплавлен-

ными треками, сплавляя два соседних трека. Особенностью четвертого способа является то, что сканирование слоя происходит перпендикулярно направлению предыдущего слоя. В этом случае маловероятно возникновение волновой структуры изделия.

От выбора способа воздействия на исходный материал зависят механические свойства материалов, пористость образцов и время изготовления детали.

В описываемой технологии, как и в методе SLS, возможно создание нескольких деталей одновременно, при этом производство является почти безотходным.

Сравнение механических свойств литых изделий и материалов на основе титана, алюминия и стали, полученных SLM-методом, показало, что пределы прочности материалов, созданных по SLM-технологии, больше, чем пределы прочности литых изделий (в среднем на 40 МПа). Объясняется это мелкозернистой структурой, которая формируется в результате быстрого охлаждения расплава.

Основными проблемами селективного лазерного плавления являются низкая производительность и высокая вероятность образования трещин. Во избежание образования трещин применяется двухзонный способ сканирования с дополнительным проходом лазерного луча.

Электронно-лучевая плавка. По данной технологии изделие создается путем избирательного плавления порошка в зоне действия электронного пучка. Этот метод схож с SLM-методом, только вместо лазерного луча используется электронный луч. За счет этого получается более высокая производительность и уменьшается трещинообразование из-за уменьшения градиента температур.

Избирательное тепловое спекание. Источником тепла в данной технологии являются ультрафиолетовые лампы. Специальная лампа закрывается маской и появляется возможность выборочного воздействия на исходный материал. Для данного метода используются термопластичные порошки.

На пластине из кварцевого стекла печатается предварительное изображение. Незатронутые зоны печати пропускают тепло и запекают порошок, а остальные отражают тепловой поток. Главное преимущество метода — это экономия материала, так как неиспользованный порошок можно использовать повторно.

Экструдирование

Метод послойной наплавки (FDM-технология, Fused Deposition Modeling). Расплавленная нить из нагретой головки подается на плоскость, где, оседая и застывая, формирует очередной слой. В качестве материалов используются термопластики, легкоплавкие металлы и сплавы, поставляемые в виде катушек.

Для FDM-метода характерно несколько определяющих факторов, а именно: траектория наложения нити трека, толщина нити, способ подачи нити и нагрева, скорость подачи нити и скорость протекания процесса в целом. Изменения факторов приводят к различным формам рельефа детали. А это не всегда положительно сказывается на качестве получаемой конструкции.

Несомненными преимуществами данного метода являются использование тех же термопластиков, что и для традиционного литья под давлением, и возможность печати материалом, нагретым до полужидкого состояния.

Фотополимеризация

Стереолитография (SLA-технология, Stereolithography Apparatus).

Принтеры, работающие по данному принципу, имеют платформу, которую погружают в бак с жидким фотополимером. Лазер проходит по поверхности, в результате чего слой фотополимера затвердевает. Затем платформа опускается на глубину одного слоя и процесс повторяется до тех пор, пока объект полностью не построится.

Материал, использующийся в SLA-технологиях, — фотополимерная смола.

Технология PolyJet. Нанесение материала происходит с помощью струйных головок. Жидкий фотополимер отвердевает под действием светового излучения. После окончания нанесения всего слоя зону печати подвергают мощному ультрафиолетовому излучению для полного отвердевания материала, после чего наносится следующий слой.

Для примера, с помощью современных 3D-принтеров Object 350 в данной технологии может применяться до семи различных фотополимеров, которые отличаются физическими свойствами.

Применение аддитивных технологий в машиностроении

В отраслях машиностроения, особенно в авиастроении, энергомашиностроении, автомобильной промышленности, наиболее распространенными *AF-технологиями* являются:

- *SLA, om Stereolithography Apparatus* — отверждение слоя фотополимера посредством лазерного луча;
- *SLS, Selective Laser Sintering* — послойное лазерное спекание порошковых материалов, в частности полимеров;
- *DMF, Direct Metal Fabrication* — разновидность *SLS-технологии*, послойное лазерное спекание металлопорошковых композиций, иногда также называют *DMLS — Direct Metal Laser Sintering*;
- *SLM, Selective Laser Melting* — разновидность *SLS-технологии*, послойное лазерное плавление металлопорошковых композиций;
- *DLP, Digital Light Procession* — засветка слоя фотополимера с помощью цифрового проектора;
- *PolyJet* — нанесение слоя фотополимера через многосопловую головку и его отверждение посредством засветки ультрафиолетовой лампой;
- *FDM — Fused Deposition Modeling* — послойное наложение расплавляемых нитевидных полимеров;
- *InkJet* — отверждение слоя порошкового материала путем нанесения связующего состава через многосопловую головку (по типу струйного 3D-принтера).

Используют и другие технологии, но наиболее популярны технологии *SLA* (рис. 3.51) и *SLS* (и ее разновидности) как технологии, дающие наилучшую точность и имеющие разнообразные сферы применения.

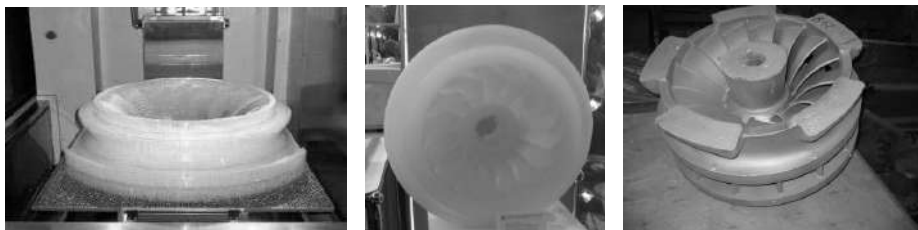


Рис. 3.51

*SLA-модель и отливка рабочего колеса турбоагрегата.
(предоставлено ОАО «Тушинский машиностроительный завод»)*

Особое внимание уделяется развитию технологий *DMF — Direct Metal Fabrication* — непосредственного выращивания из металла. Эту технологию рассматривают в качестве одной из стратегических для освоения в первую очередь в аэрокосмической и оборонной отраслях.

Главной особенностью или основной ценностью аддитивных технологий западные эксперты называют сокращение время выхода на рынок новой продукции.

В России ведущие предприятия авиационной, автомобильной промышленности, энергетики, Росатома и других отраслей имеют опыт практического использования *AF*-технологий, однако широкого распространения эти технологии пока не получили. Тогда как они, по мнению ведущих мировых экспертов, являются стратегически значимыми, и именно с развитием *AF*-технологий связывают дальнейшее инновационное развитие машиностроения.

Интерес к *AM*-технологиям, «непосредственному выращиванию» металлических изделий, в качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства товарной продукции возник именно в авиации (рис. 3.52), космической индустрии и энергетическом машиностроении. Причем мотивацией здесь являлась экономическая целесообразность. Аддитивные технологии в ряде случаев (при объективных расчетах реальных затрат) оказываются менее дорогостоящими, чем традиционные.

Развитию *AM*-технологий в авиационной промышленности, безусловно, способствовало существенное расширение номенклатуры металлопорошковых материалов: 2000 г. — не более 5–6 наименований, к 2012 г. — десятки видов разнообразных композиций — от обычных конструкционных сталей до жаропрочных сплавов и драгоценных металлов, и этот перечень стремительно растет.

Современное производство характеризуется относительно быстрой сменой продуктов, причем часто меняются не основные компоненты, определяющие функциональные качества продукта, а дизайн — корпусные детали, элементы декора, обычно изготавливаемые литьем, в частности и на термопласт-автоматах. По этой причине в ряде случаев отпадает необходимость в дорогостоящей инструментальной оснастке, выдерживающей десятки и сотни тысяч циклов. С использованием *AM*-технологий можно сделать матрицу или пресс-форму из легкого сплава с меньшим ресурсом.

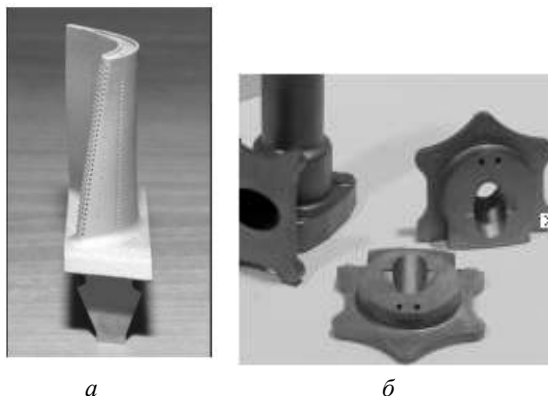


Рис. 3.52

Детали авиационных двигателей:

а — лопатка турбины из никелевого сплава (предоставлено ОАО «НИАТ НТК»); *б* — детали системы топливоподдачи, материал Ti-6Al-4V (ОАО «АБ Универсал»)

Для традиционного литейного производства АМ-технологии предоставляют новые возможности. Например, пресс-форма может быть выращена вместе с каналами охлаждения произвольной конфигурации, что невозможно сделать при обычных методах механообработки (рис. 3.53).

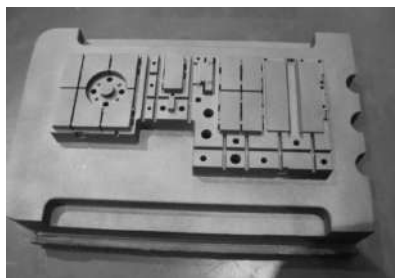


Рис. 3.53

Выращенная пресс-форма (3D Systems)

Для изготовления пресс-форм с медными охлаждающими сердечниками, а также с так называемой конформной системой охлаждения, конфигурация которой соответствует геометрии формуемой детали, используют АМ-машины *POM*, *Omtomec* и *Fabrisonic*. Применение литейных форм с равномерным или регулируемым охлаждением позволяет сократить время пребывания отливки в форме до 30%. В данном случае АМ-технологии — предложение новых возможностей для оптимизации затрат и повышения эффективности производства.

Внедрение аддитивных технологий наиболее эффективно в таких отраслях промышленности, как авиация, судостроение, энергетическое машиностроение, а также стоматологическая медицина и восстановительная хирургия. Например, российская компания *ОАО «НИАТ НТК»* провела работы по замене сварных топливных форсунок авиационного двигателя на «выращенные» из никелевого сплава *CL 100NB* (рис. 3.54). В результате значительно снижен процент брака, масса изделия уменьшена на 17%.

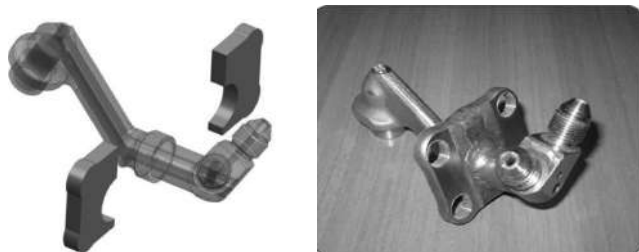


Рис. 3.54

Сварная и «выращенная» топливная форсунка (ОАО «НИИТ НТК»)

Имеется положительный опыт использования АМ-технологий для ремонта дорогостоящих изделий, например рабочих органов турбин ГТД, валов (рис. 3.55) и т. п., а также для нанесения защитных и износостойких покрытий (технологии *DMD*, *LENS*). Использование стереолитографии позволило на стадии разработки узлов ГДТ уменьшить стоимость экспериментов, сократить общее время проектирования, повысить точность расчетных исследований и резко понизить общее количество запусков установки.

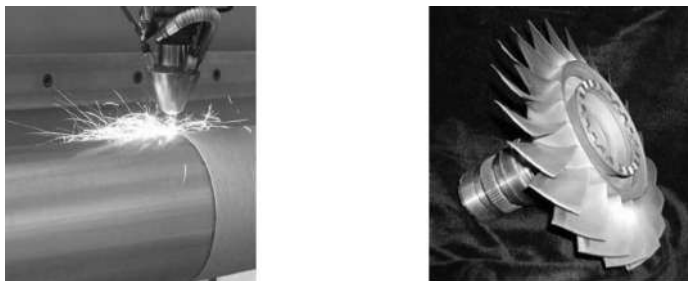


Рис. 3.55

Восстановление деталей авиационного двигателя

Новейшие достижения в лазерной технике позволили создать новый класс *AF*-машин, конкурирующих с традиционными технологиями механообработки. Например, новейшая разработка компании *SLM Solution* — машина *SLM 280* с двумя лазерами: первый 400 Вт — для спекания внешней поверхности и тонкостенных элементов детали, второй 1000 Вт — для спекания основного массива детали. Скорость построения детали возросла до 20 мм/ч по высоте, при этом в результате изменения структуры металла значительно улучшилось и качество поверхности.

В ряде случаев прочность «выращенных» деталей не уступает прочности литых, а после дополнительной термической обработки и горячего изостатического прессования *HIP* (*Hot Isostatic Pressure*) находится на уровне прочности деталей, полученных традиционными методами механообработки.

Машины типа *LENS 850* позволяют строить изделия из композиций, которые раньше невозможно было получить. При использовании технологии *LENS* (*Laser Engineered Net Shaping*) (рис. 3.56) порошковый материал двух-трех видов подается непосредственно в зону расплава, формируемую лазером, в результате получают так называемые *градиентные материалы*, или *детали со слоистой структурой* (рис. 3.57).

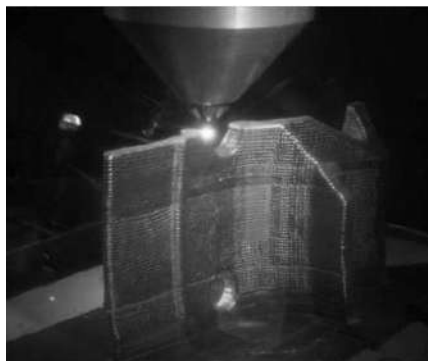


Рис. 3.56

Технология LENS



Рис. 3.57

*Выпускные клапаны из титанового сплава
(технология LENS)*

Технология LENS на сегодняшний день является наиболее совершенной (по достижимому уровню прочностных характеристик создаваемых объектов) реализацией метода послойного воспроизведения. Данный метод позволяет применять в качестве модельных материалов практически любые металлы и сплавы, которые могут быть расплавлены лазерным лучом без испарения. Создаваемые детали имеют ультрамелкозернистую структуру и в ряде случаев по своим механическим свойствам значительно превосходят изделия, получаемые из аналогичных сплавов традиционными методами.

Преимущества применения аддитивных технологий проявляются при производстве систем теплоотвода микроэлектронных устройств, разработке новых изделий вакуумного и пневмоэлектромеханического оборудования, создании гибридных моделей автомобилей и автомобилей нового поколения, выпуске небольших партий пластмассовых деталей сложной геометрии. Эти технологии перспективны в декоративно-прикладном искусстве и архитектуре, имеются результаты экспериментов по изготовлению биоактивных и биосовместимых имплантатов.

Характерной чертой современного рынка АF-технологий является усиливающийся из года в год акцент на их промышленном применении. 3D-принтеры все чаще используются в основной технологической цепи производства. В ряде случаев оказывается экономически более рациональным изготовить партию деталей (от 20 до 2000 шт.) непосредственно на 3D-принтере по сравнению с традиционным изготовлением с использованием дорогостоящей литейной оснастки. По заявлению *Christine Furstoss*, руководителя группы производства и технологии материалов компании *General Electric*, через 10 лет примерно половина деталей энергетических турбин и авиационных двигателей будет изготавливаться с помощью АF-технологий. В последние годы компания *Boeing* значительно увеличила номенклатуру деталей, изготавливаемых по АF-технологиям. Сейчас таким образом изготавливается более 22 тыс. деталей 300 наименований для 10 типов военных и коммерческих самолетов, включая *Dreamliner*. По сообщениям представителей компании *Boeing*, планируется произвести новый беспилотный самолет практически полностью по АF-технологиям.

Компания *Morris Technologies Rapid* и ее дочернее предприятие *Quality Manufacturing* специализируются на выращивании металлических деталей. Потребителями АF-технологий уже сейчас стали тюнинговые автомобильные компании и фирмы, связанные с производством болидов *F1*. Существенный вклад в дело индустриализации АF-технологии, в частности в развитие литейного производства, вносят машины для послойного выращивания литейных форм из песка (машины типа *S-Print*, *S-Max*, *EOSINT S*).

Внедрение аддитивных технологий в литейном производстве приводит к уменьшению доли физического труда, где она всегда была традиционно высокой, ускорению процесса изготовления технологической оснастки. При этом увеличивается доля интеллектуального инженерного труда, связанного с конструированием и 3D-моделированием литейной оснастки, расчетом и моделированием литейных процессов и т. д., возрастают требования к квалификации технологов.

Упрощенно процесс производства выглядит следующим образом (рис. 3.58, 3.59): разработанная конструктором САD-модель поступает к технологу-литейщику; технолог разрабатывает САD-модели элементов песчаной формы (внешние формообразующие, стержни, литники и пр.). Затем эти модели передают оператору АF-машины, который производит построение фрагментов песчаной формы. Фрагменты собирают, устанавливают в опоку и отправляют на литейный плац, где и производят заливку металла.

Компании — производители АМ-машин предлагают определенный набор строительных материалов и инструкцию для настройки параметров машины под каждый из материалов. Составлению списка материалов предшествует работа по определению оптимальных режимов построения, определяется оптимальная взаимосвязь таких параметров, как мощность лазера, фракционный и химический состав порошка, шаг «штриховки» лазера (или шаг сканирования) в плоскости $X-Y$, шаг построения, скорость сканирования лазера (скорость лазерного луча), а также температура плавления материала. Чем выше скорость

сканирования, тем выше производительность машины и меньше шероховатость поверхности (рис. 3.60а), при этом выше вероятность образования пористости (рис. 3.60б). Наилучшая плотность структуры обеспечивается при скорости сканирования 120–130 мм/с. Большое значение имеет согласование шага сканирования, свойств материала и других параметров с целью минимизации пористости и оксидных включений в структуре строящейся детали.



Рис. 3.58

CAD-модели блока цилиндров и фрагментов песчаной формы



Рис. 3.59

Фрагменты формы, форма в сборе и отливка блока цилиндров двигателя (ФГУП «НАМИ»)

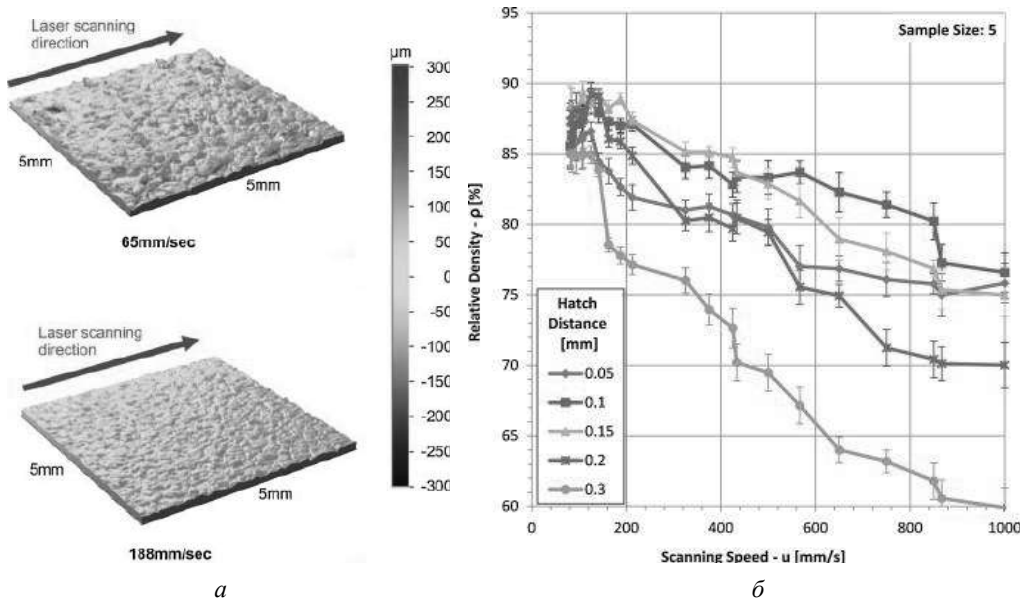


Рис. 3.60

Влияние скорости сканирования на шероховатость поверхности (а) и относительную плотность (б) образца, SLM-технология [28], сплав Al 6061, мощность лазера — 50 Вт, шаг сканирования — 0,15 мм

Способ минимизации пористости предложен *E. Yasa* и *J. Kruth* (Католический университет, г. Лёвен). Суть его заключается в том, что производят повторное сплавление слоя, т. е. каждый слой «обрабатывается» лазером дважды. В результате пористость снижается на порядок (рис. 3.61), однако при этом почти вдвое увеличивается время построения детали.

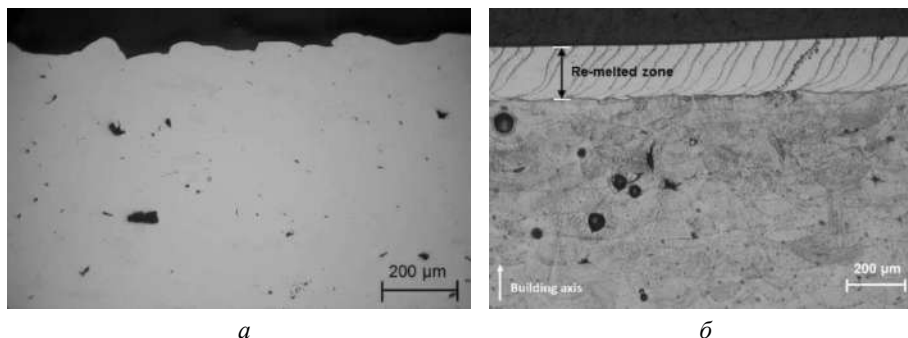


Рис. 3.61

Микроструктура образца из нержавеющей стали 316L:

а — без вторичного сплавления; *б* — со вторичным сплавлением.

3D-печать изделий из полимерных материалов

Сверхлегкие полимерные наноматериалы для 3D-печати. Разработан вспенивающихся материал для 3D-печати на основе модифицированного пластифицирующими и адгезионными добавками сополимера стирола и акрилонитрила. Новый композит, усиленный углеволокном, получил рабочее название AEROTEX.

Качество материала для 3D-печати определяется двумя основными показателями: межслоевой адгезией и усадкой полимера. Усадка полимера, особенно в сочетании с низкой межслоевой адгезией, зачастую приводит к таким дефектам 3D-печати, как деламинация (растрескивание распечатки по слоям), деформация, коробление и отслоение от поверхности печатного стола. Если при литье из термоэластопластов усадку можно учесть при проектировании пресс-формы, то при печати это далеко не всегда представляется возможным.

Известны две основные технологии уменьшения усадки заданной полимерной основы, с успехом применяющиеся в литье:

- 1) введение в полимерную матрицу наполнителя, имеющего меньшую, чем у полимера, усадку и (или) волокнистую структуру;
- 2) подвспенивание полимера введением газа напрямую в расплав или с использованием химических вспенивателей. Вспенивание происходит на этапе переработки гранул или порошка полимера в экструдере непосредственно перед инъекцией расплава в литейную форму.

Подвспенивание полимерной основы до недавнего времени не применялось в 3D-печати. Первой, кто усмотрел в этой технологии серьезные перспективы, была компания *Filamentarno*, выпустившая филамент для 3D-печати, аналогов которому до сих пор нет во всем мире: CERAMOTEX. Вспени-

вающийся во время печати прутки позволяет получать распечатки с низкой плотностью и текстурной поверхностью. Фактически CERAMOTEX предоставляет возможность печатать на 3D-принтере твердым пенопластом с плотностью до 0,55 г/см (для сравнения это плотность древесины березы). Плотность же популярных полимеров для 3D-печати составляет от 1,02 (ABS) до 1,4 г/см³ (PLA).

Внесение в полимер волокнистых наполнителей (стекловолокна или углеродного волокна) имеет определенные минусы, особенно заметные при 3D-печати такими материалами. Неорганические волокна имеют абразивные свойства, что при высокой их концентрации в полимере может вызвать быстрое изменение диаметра сопла принтера с неизбежным ухудшением качества распечатки. При высокой наполненности полимера сопло может изменить диаметр уже к концу одной многочасовой печати.

Также любой волокнистый наполнитель обладает тиксотропными свойствами — он увеличивает густоту расплава полимерной матрицы. Это приводит либо к понижению скорости печати подобным композитом, либо неизбежно влечет за собой повышение необходимой температуры печати. Температуру приходится повышать, чтобы увеличить текучесть расплава. Температурный интервал определяется возможностями принтера по максимальной температуре печати либо термостойкостью полимерной основы.

Межслоевая адгезия — это спайка между последовательно наносимыми во время печати слоями полимера. Чем выше прочность этой спайки, тем прочнее получаемая распечатка. Адгезия между слоями в 3D-печати определяет прочность всего изделия в целом. Это касается и угленаполненных композитов для FDM 3D-печати, так как волокно не участвует в формировании межслоевых связей и анизотропия свойств распечаток из подобных композитов еще ярче выражена. Фактически, они напоминают очень прочный, но легко расслаивающийся картон.

В новом материале AEROTEX удалось добиться минимальной анизотропии механических свойств распечатки вдоль и поперек слоев печати. Благодаря вспениванию полимера при нагреве во время печати поверхность наносимого слоя получается весьма развитой, что увеличивает площадь контакта с расплавом полимера при нанесении следующего слоя. Тогда как углеволокно, содержащееся в композите, создает трехмерную структуру на границе спайки, фактически выступая связующей арматурой и еще больше увеличивая связь между слоями. Благодаря сочетанию двух известных и запатентованной компанией FILAMENTARNO технологий удалось создать легкий и прочный материал с высочайшей спайкой между слоями и минимальной усадкой.

AEROTEX найдет применение в сфере разработки и постройки радиоуправляемых моделей: самолетов, планеров, мультикоптеров и других типов беспилотных летательных аппаратов. Твердость, ударопрочность и недостижимый для традиционно используемых для 3D-печати материалов малый вес распечатанных деталей и узлов предоставляют новые возможности в строительстве беспилотных летательных аппаратов.

Распечатки из нового материала легко обрабатываются, их можно сверлить, резать, в том числе и с использованием абразивных дисков и фрез, в них можно вкручивать винты и саморезы, склеивать, шлифовать и окрашивать. Во многом полученный композит напоминает плотное дерево, и это сходство не ограничивается тактильными ощущениями при работе с ним. Плотность материала можно варьировать настройками печати от 0,8 до 0,7 г/см³. Благодаря добавке углеволокна удалось минимизировать усадку, а каркасные свойства волокон ускоряют затвердевание расплава, позволяя печатать поразительные нависающие элементы («мосты») и объемные конструкции (рис. 3.62).

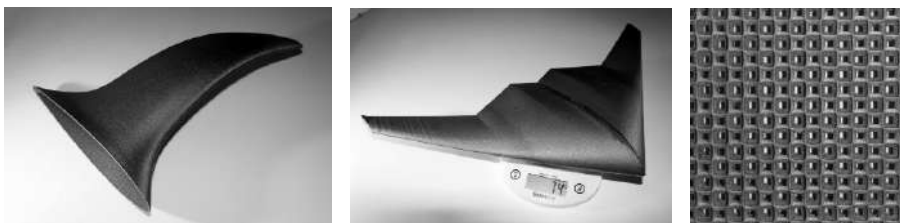


Рис. 3.62

Изделия из AEROTEX

Полимеры с памятью формы для 3D-печати. Хотя на сегодняшний день 3D-печать представляет собой самые передовые технологии, 4D-печать постепенно становится все более значимой. Это новое измерение производства, по сути, всего лишь 3D-печать из умных материалов — таких как полимеры с памятью формы (SMP). Особенность таких материалов заключается в том, что им можно придать новую форму, а затем под воздействием внешнего стимула например высокой температуры, они возвращаются в исходное состояние.

Исследователям из Центра Касали удалось использовать 3D-принтер Asiga Pico Plus39 для печати из SMP с более высоким разрешением, чем на привычных принтерах.

В ходе исследования был разработан процесс, который позволил ученым создать конструкцию, которая меняла свою форму полностью, а не только отдельные ее части. Они создали нагреваемый поддон со смолой, в который платформа принтера Asiga опускалась перед печатью каждого уровня. Подвергая каждый слой ультрафиолетовому излучению на дне поддона, исследователи сумели предотвратить молекулярное кислородное ингибирование. Для печати базовых моделей — птицы, Эйфелевой башни, сосудистого стенда — разработчики использовали STL-файлы, находящиеся в открытом доступе (рис. 3.63).

При комнатной температуре модели были твердыми и напоминали по консистенции воск, однако под воздействием температуры, превышающей точку плавления, они стали податливыми. После того как исследователи изменили форму моделей, они закрепили новое состояние, остудив объекты. При повторном нагревании в ход вступает механизм «памяти» и модели возвращаются в исходную форму.

Для того чтобы показать применение разработанной технологии в гибкой электронике, SMP был интегрирован в проводящие материалы, которые должны были стать подвижными. Плоскую схему из SMP, напечатанную из прово-

дящих серебряных наночернил, можно открыть и закрыть, воздействуя на нее напряжением, которое приводит схему в движение (рис. 3.64).

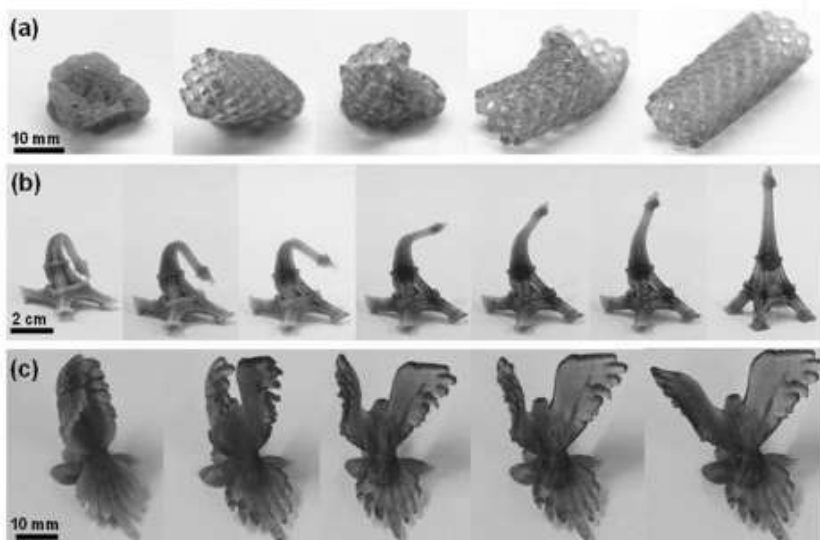


Рис. 3.63

Модели, отпечатанные из материалов с эффектом памяти формы

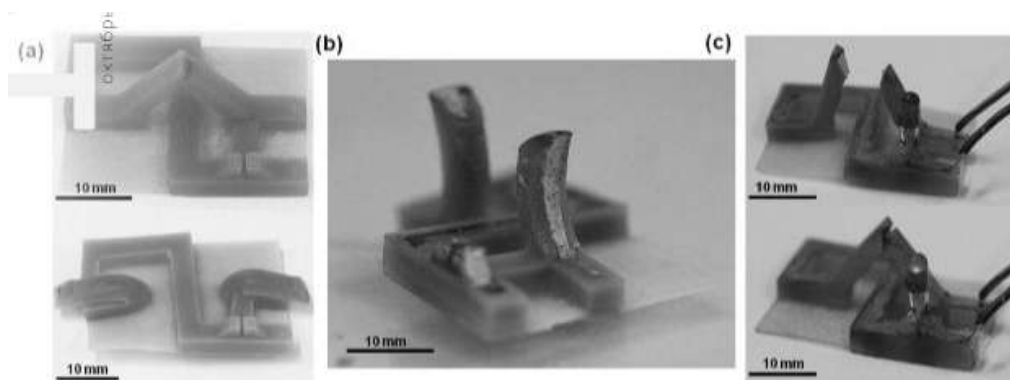


Рис. 3.64

Схема из SPM, приходящая в движение под напряжением

Такие интерактивные объекты могут использоваться для создания мягких роботов, минимально инвазивного медицинского оборудования, сенсоров и электроники для ношения на теле. Использование 3D-принтеров позволяет обойти ограничения, свойственные реактопластам, и создать объекты сложной формы, которые невозможно изготовить другими методами.

Термостойкие термоспласты для 3D-печати. Разработчики из Политехнического университета Виргинии сумели синтезировать молекулы для 3D-печати из полиимида, официально известного как *каптон*, который применяется для изоляции космических кораблей и спутников. Это важный прорыв, спо-

собный расширить спектр возможных применений 3D-печати для космических исследований, а также в электронной и аэрокосмической отраслях.

Проблема производства деталей из каптона связана с его молекулярной структурой. Это ароматический полимер, состоящий из углерода и водорода внутри бензольных колец — за счет этого материал обладает выдающейся термальной и химической стабильностью. Однако эта особенность также делает производство подобных конструкций практически невозможным. Обычно механическая прочность полимеров для 3D-печати начинает снижаться при 150°C. Каптон сохраняет свои свойства при температуре до 550°C. Таким образом, 3D-печать можно будет использовать в проектах с более высокими техническими требованиями.

Успех проекта открывает доступ к теоретически бесконечному ассортименту деталей различной формы из каптона — ранее из него производились только крупные тонкие листы. Эти листы, сложенные в несколько слоев, применяются для изоляции космических кораблей и спутников — они защищают аппараты от экстремального холода и жара.

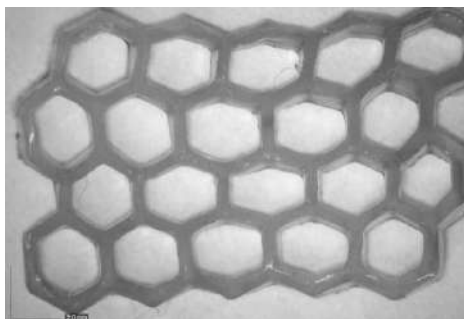


Рис. 3.65

3D-печать из каптона

3.4. Аморфные сплавы

Аморфные и нанокристаллические сплавы находят все более широкое применение в различных областях науки и техники. Объединение их в одном учебнике и совместное рассмотрение целесообразно, так как нанокристаллическая структура во многих случаях формируется на основе трансформации аморфного состояния.

Аморфными называют вещества, в которых, в отличие от кристаллических, отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Долгое время считали, что металлы нельзя перевести в аморфное состояние. В 1960 г. появилась первая публикация: в лаборатории профессора П. Давеза в Калифорнийском технологическом институте при затвердевании капли расплава в условиях интенсивного теплоотвода было получено «некристаллическое состояние» сплава золота — кремний эвтектического состава ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$). Был использован «метод выстреливания», при котором скорость охлаждения в результате расплющивания капли в чешуйку толщиной 10–20 мкм имела порядок 10^6 К/с.

Сразу же после получения аморфных металлических сплавов (АМС) возникли вопросы, связанные с их атомной структурой. С помощью рентгеновской, нейтронной, электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что в АМС имеется более или менее четко определяемый на расстоянии двух-трех соседних атомов так называемый ближний порядок. Чтобы разобраться в сущности этого понятия, воспользуемся модельными представлениями, которые служат для иллюстрации пространственного расположения атомов в кристаллических решетках. Элементарная ячейка представляет собой группу атомов, взаимное расположение которых однозначно определено. На рисунке 3.66а представлена модель структуры кристалла, элементарной ячейкой которой служит группа из восьми атомов, расположенных в вершинах куба. Перемещая элементарную ячейку вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, можно построить весь объемный кристалл. Расположение атомов в виде бесконечных рядов, уходящих вдаль, называют дальним порядком.

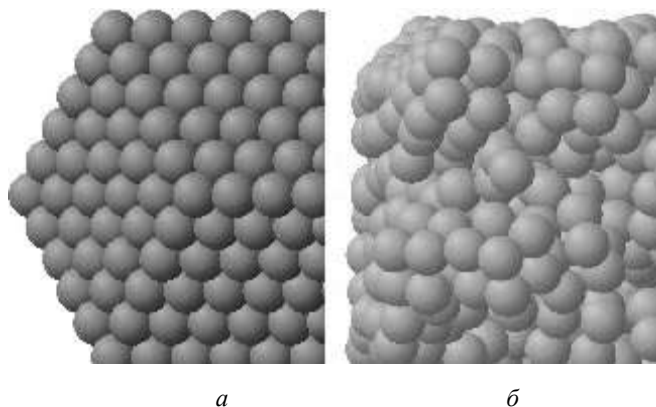


Рис. 3.66

Компьютерная модель дальнего и ближнего порядка

Вернемся к определению ближнего порядка. Считается, что в аморфном металлическом сплаве элементарная ячейка, характерная для кристаллического состояния, также сохраняется. Однако при стыковке элементарных ячеек в пространстве порядок их нарушается и стройность рядов атомов, характерная для дальнего порядка, отсутствует. В этом легко убедиться, внимательно посмотрев на модель, представленную на рисунке 3.66б. Эта структура получена с помощью компьютерного моделирования. Видны элементарные ячейки, состоящие из восьми атомов, характерные для ближнего порядка. При этом дальний порядок, очевидно, отсутствует.

Ближний порядок, лежащий в основе структуры аморфных сплавов, является метастабильной системой. При нагреве до температуры кристаллизации T_x он перестраивается в кристаллическую структуру. В среднем для большинства аморфных сплавов T_x находится в пределах 650–1000 К. При комнатной температуре аморфные сплавы могут сохранять структуру и свойства в течение 10^4 – 10^5 лет.

Особенности структуры АМС сказались и на многих физических свойствах. Так, несмотря на то что плотность аморфных сплавов на 1–2% ниже плотности кристаллических аналогов, прочность их выше в 5–10 раз. Более высокая прочность связана с тем, что в АМС отсутствуют такие дефекты, как дислокации и границы зерен, свойственные кристаллическому состоянию. Даже вакансии (пустые места, образуемые при удалении атомов из узлов кристаллической решетки) в аморфных сплавах имеют другую форму и размеры. Они больше похожи на пустоты чечевицеобразной формы. Их называют вакансионноподобными дефектами. Эти пустоты имеют вид узких щелей, и в них не может разместиться атом. Наличие таких дефектов сильно затрудняет диффузию (проникновение атомов) через аморфные металлические слои.

Как для аморфных сплавов типа «металл — металлоид», так и типа «металл — металл» характерны ближний композиционный порядок в расположении атомов (рис. 3.67б), хотя для последних, где связь преимущественно металлического типа, он выражен более слабо.

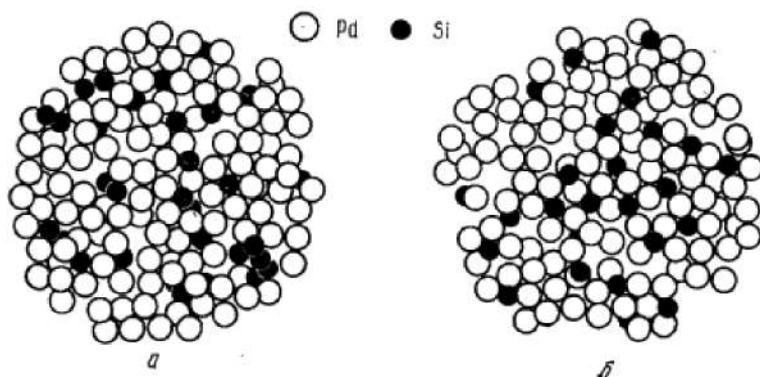


Рис. 3.67

Модель СПУ-структуры аморфного сплава Pd — 20% (ат.) Si:

a — допускается соприкосновение атомов кремния друг с другом; *б* — наложено ограничение R ($\text{Si-Si} > 3,8 \text{ \AA}$).

Предполагается, что при введении в металлический расплав ~20% металлоида перед стеклованием возникают молекулярные кластеры, в которых атомы металла группируются вокруг центрального металлоидного атома. Эти кластеры возникают благодаря химической связи, отражающей особенности валентных электронных оболочек атомов металла и металлоида. Однако ввиду постоянного чередования актов возникновения и разрушения подобных связей кластеры существуют довольно непродолжительное время. Вероятно, молекулярные кластеры имеют такое же геометрическое строение, как и в соответствующем стабильном химическом соединении: атомы металлоида располагаются в центре, а металлические атомы образуют полиэдры.

При реализации кристаллизации аморфизирующихся систем в условиях резкого охлаждения расплава со скоростью, близкой к критической, выше которой система после закалки из расплава находится в аморфном состоянии, а ниже — в кристаллическом. При охлаждении с критической скоростью кри-

сталлизация протекает в условиях жесткого дефицита тепла: температура на фронте растущего кристалла резко снижается. Это приводит к тому, что на определенном этапе рост кристаллов приостанавливается, а оставшийся непревращенным расплав затвердевает с образованием аморфного состояния. Эта картина резко контрастирует с той, которая имеет место при вышеописанном нагреве аморфного состояния, когда процесс кристаллизации протекает в условиях постоянного подвода тепла извне, а также в условиях дополнительного локального тепловыделения, связанного с процессом кристаллизации. Формирующиеся при такой закалке аморфно-нанокристаллические структуры можно описать с помощью следующей структурной модели (рис. 3.68). Нанокристаллы размером 8–10 нм, образующие однородный конгломерат в аморфной матрице, характеризуются плавно меняющейся степенью кристаллического порядка: в центральной части каждого нанокристаллита, сформировавшегося при сравнительно высокой температуре расплава, имеется идеальная кристаллическая структура, которая по мере приближения к периферии, сформировавшейся при существенно более низкой температуре расплава, постепенно переходит в аморфное состояние. Наблюдающиеся в электронно-микроскопическом эксперименте аморфные прослойки не имеют четких межфазных границ с нанокристаллической фазой. Эту структуру при известной мере воображения можно представить себе как полностью нанокристаллическую, в которой границы между нанокристаллами «размыты» настолько, что являются достаточно протяженными областями аморфной фазы. Отметим, что подобное структурное состояние характеризуется аномально высокой прочностью, существенно превосходящей прочность аморфного или кристаллического состояний, полученных при более высоких или более низких скоростях охлаждения расплава.

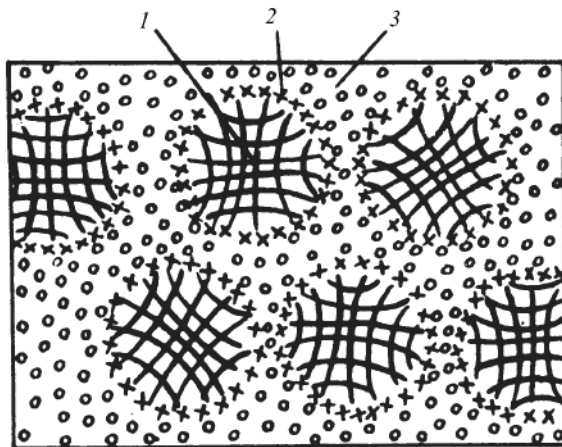


Рис. 3.68

Структурная модель аморфно-нанокристаллического состояния, сформировавшегося после закалки из расплава со скоростью, близкой к критической:

1 — нанокристаллы; 2 — переходная область; 3 — прослойки аморфной фазы.

Критерий перехода от аморфного состояния к нанокристаллическому

В научной литературе существует путаница в понятиях «нанокристалл» и «кластер» (точнее «нанокластер»). *Нанокластеры* являются неотъемлемыми структурными элементами жидкоподобной модели структуры металлических стекол. Их размер может быть соизмерим с размером нанокристаллов, привлекаемых для описания структуры металлических стекол в рамках квазикристаллической модели. Но существует принципиальное различие: *нанокристаллы* всегда характеризуются *трансляционными элементами симметрии*. *Нанокластеры*, как правило, их не имеют и определяют *некристаллическую симметрию аморфного состояния*.

Возникает вопрос о нижнем пределе размера нанокристаллов (верхний предел, как известно, равен 100 нм). По мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда *снижение размера кристалла будет приводить к потере некоторых элементов симметрии*. Этот критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, и следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК- или ГЦК-решетку, то несложно показать, что критический размер в рамках нашего подхода равен трем координационным сферам. Например, для α -Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni — около 0,6 нм и т. д. В том, что предлагаемый критерий корректен, можно убедиться с помощью рисунка 3.69, на котором приведено высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение нанокристалла размером 1,5 нм.

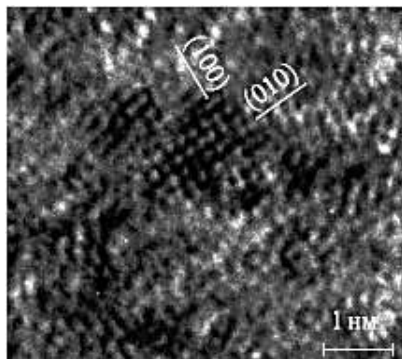


Рис. 3.69

Нанокристалл размером 1,5 нм в пленке Ti–Al–B–N

В рамках нанокристаллической модели строения металлических стекол *нанокристаллы* являются структурными элементами, *заполняющими весь объем* твердого тела или *заполняющими только его часть* наряду с жидкоподобным состоянием (рис. 3.70). Последнее структурное состояние является как бы двухфазным.

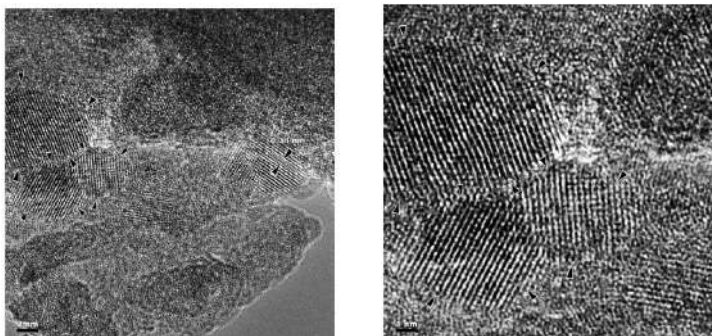


Рис. 3.70

*Типичная нанокристаллическая структура
высокоазотистого порошкового сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0,9N*

3.4.1. Условия образования аморфной структуры

Переход в аморфное состояние в металлических системах возможен из исходных жидкого, газообразного и даже твердого состояний. Механизмы аморфизации при этих процессах различны. Однако общим для них является одно и то же условие: образование аморфной фазы происходит в том случае, когда исходное состояние очень далеко от равновесного. Это может быть сильно переохлажденный расплав, газовая металлсодержащая фаза, далекая от состояния равновесия, или термически (или термобарически) закаленная твердая кристаллическая фаза. Наиболее полно исследованы условия образования аморфных металлических сплавов при быстрой закалке из расплава.

Аморфные металлические сплавы обычно получают быстрой закалкой расплавов при скоростях охлаждения жидкого металла 10^4 – 10^6 К/с и при условии, что сплав содержит достаточное количество элементов-аморфизаторов. Аморфизаторами могут быть металлы и неметаллы: бор, фосфор, кремний, углерод. Соответственно аморфные металлические сплавы разделяются на две группы: «металл — неметалл» и «металл — металл».

Широкое промышленное применение имеют магнитомягкие сплавы системы «металл — неметалл». Их получают на основе ферромагнитных металлов — железа, никеля, кобальта, используя в качестве аморфизаторов различные сочетания неметаллов.

Структура аморфных сплавов подобна структуре замороженной жидкости. Затвердевание происходит настолько быстро, что атомы вещества оказываются замороженными в тех положениях, которые они занимали, будучи в жидком состоянии. Аморфная структура характеризуется отсутствием дальнего порядка в расположении атомов, благодаря чему в ней нет кристаллической анизотропии, отсутствуют границы блоков, зерен и другие дефекты структуры, типичные для поликристаллических сплавов.

Склонность к переходу в аморфное состояние оценивают по критической скорости охлаждения или по критической (максимальной) толщине, которая обратно пропорциональна скорости охлаждения. Одним из последних достижений в области исследований АМС является обнаружение многокомпонентных

сплавов с низкими значениями критической скорости охлаждения 1–500 К/с и соответственно большой критической толщиной — до 40 мм. Эти сплавы называют *объемными* АМС. Они получены в системах на основе Zr, Ti, а также Al или Mg с La и переходными металлами.

Следствием такой аморфной структуры являются необычные магнитные, механические, электрические свойства и коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов. Уровень электромагнитных потерь в аморфных сплавах с высокой магнитной индукцией оказывается существенно ниже, чем во всех известных кристаллических сплавах. Эти материалы проявляют исключительно высокие механическую твердость и прочность при растяжении, в ряде случаев имеют близкий к нулю коэффициент теплового расширения, а удельное электросопротивление их в три-четыре раза выше его значения для железа и его сплавов. Некоторые из аморфных сплавов характеризуются высокой коррозионной стойкостью.

Затвердевание с образованием аморфной структуры принципиально возможно для всех металлов и сплавов. Для практического применения обычно используют сплавы переходных металлов (Fe, Co, Mn, Cr, Ni и др.), в которые для образования аморфной структуры добавляют аморфообразующие элементы (B, C, Si, P, S). Такие аморфные сплавы обычно содержат около 80 ат.% одного или нескольких переходных металлов и 20% металлоидов, добавляемых для образования и стабилизации аморфной структуры. Состав аморфных сплавов близок по формуле к $M_{80}X_{20}$, где M — один или несколько переходных металлов, а X — один или несколько аморфизаторов. Известны аморфные сплавы, состав которых отвечает приведенным формулам: $Fe_{70}Cr_{10}P_{15}B_5$, $Fe_{40}Ni_{40}S_{14}B_6$, $Fe_{80}P_{13}B_7$ и др. Аморфизаторы понижают температуру плавления и обеспечивают достаточно быстрое охлаждение расплава ниже его температуры стеклования так, чтобы в результате образовалась аморфная фаза. На термическую стабильность аморфных сплавов наибольшее влияние оказывают кремний и бор, наибольшей прочностью обладают сплавы с бором и углеродом, а коррозионная стойкость зависит от концентрации хрома и фосфора.

Аморфные сплавы находятся в термодинамически неравновесном состоянии. В силу своей аморфной природы металлические стекла имеют свойства, присущие неметаллическим стеклам: при нагреве в них происходят структурная релаксация, «расстекловывание» и кристаллизация. Поэтому для стабильной работы изделий из аморфных сплавов необходимо, чтобы их температура не превышала некоторой, заданной для каждого сплава рабочей температуры.

3.4.2. Методы получения аморфных сплавов

Сверхвысокие скорости охлаждения жидкого металла для получения аморфной структуры можно реализовать различными способами. Общим в них является необходимость обеспечения скорости охлаждения порядка 10^6 К/с. Известны методы катапультирования капли на холодную пластину, распыления струи газом или жидкостью, центрифугирования капли или струи, расплавления тонкой пленки поверхности металла лазером с быстрым отводом теплоты

массой основного металла, сверхбыстрого охлаждения из газовой среды и др. Использование этих методов позволяет получать ленту различной ширины и толщины, проволоку и порошки.

Получение ленты. Наиболее эффективным способом промышленного производства аморфной ленты является охлаждение струи жидкого металла на внешней (закалка на диске) или внутренней (центробежная закалка) поверхности вращающихся барабанов или прокатка расплава между холодными валками, изготовленными из материалов с высокой теплопроводностью.

На рисунке 3.71 приведены принципиальные схемы этих методов. Расплавы, полученный в индукционной печи, выдавливается нейтральным газом из сопла и затвердевает при соприкосновении с поверхностью вращающегося охлаждаемого тела (холодильника). Различие состоит том, что в методах центробежной закали и закали на диске расплав охлаждается только с одной стороны. Основной проблемой является получение достаточной степени чистоты внешней поверхности, которая не соприкасается с холодильником. Метод прокатки расплава позволяет получить хорошее качество обеих поверхностей ленты, что особенно важно для аморфных лент, используемых для головок магнитной записи. Для каждого метода имеются свои ограничения по размерам лент, поскольку есть различия и в протекании процесса затвердевания, и в аппаратном оформлении методов.

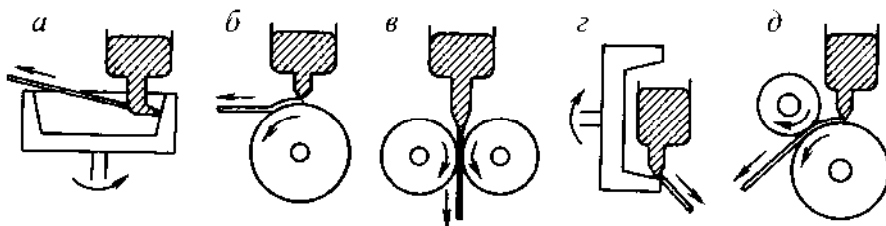


Рис. 3.71

Методы получения тонкой ленты путем закали из расплава:

а — центробежная закали; б — закали на диске; в — прокатка расплава; г — центробежная закали; д — планетарная закали.

Если при центробежной закали ширина ленты составляет до 5 мм, то прокаткой получают ленты шириной 10 мм и более. Метод закали на диске, для которого требуется более простая аппаратура, позволяет в широких пределах изменять ширину ленты в зависимости от размеров плавильных тиглей. Данным методом можно изготавливать как узкие ленты шириной 0,1–0,2 мм, так и широкие — до 100 мм, причем точность поддержания ширины может быть в пределах 3 мкм. Разрабатываются установки с максимальной вместимостью тигля до 50 кг.

Во всех установках для закали из жидкого состояния металл быстро затвердевает, растекаясь тонким слоем по поверхности вращающегося холодильника. При постоянстве состава сплава скорость охлаждения зависит от толщины расплава и характеристик холодильника. Толщина расплава на холодильнике определяется скоростью его вращения и скоростью истечения расплава, т. е.

зависит от диаметра сопла и давления газа на расплав. Большое значение имеет правильный выбор угла подачи расплава на диск, позволяющий увеличить длительность контакта металла с холодильником. Скорость охлаждения также зависит от свойств самого расплава: теплопроводности, теплоемкости, вязкости, плотности.

Увеличение длительности контакта затвердевающего металла с диском может быть достигнуто с помощью специальных приспособлений: газовых струй, прижимающих ленту к диску, или движущегося с одинаковой скоростью с диском ремня из сплава меди с бериллием (рис. 3.72). Таким образом, максимальная толщина аморфной ленты зависит от критической скорости охлаждения сплава и возможностей установки для закалки. Если скорость охлаждения, реализуемая в установке, меньше критической, то аморфизации металла не произойдет.

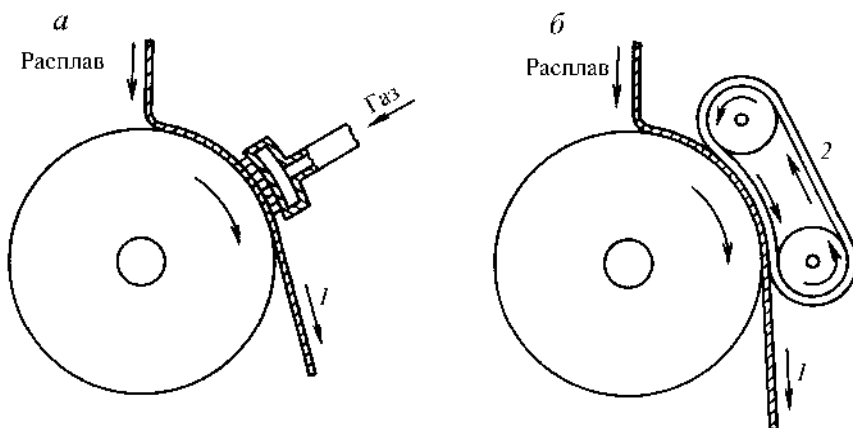


Рис. 3.72

Устройства для увеличения времени контакта затвердевающей ленты с диском:

а — использование газовых струй; б — применение прижимного ремня.

Получение проволоки. Для получения тонкой аморфной проволоки используют разные методы вытягивания волокон из расплава.

В первом методе (рис. 3.73а) расплавленный металл протягивается в трубке круглого сечения через водный раствор солей. Во втором (рис. 3.73б) струя расплавленного металла падает в жидкость, удерживаемую центробежной силой внутренней поверхности вращающегося барабана: затвердевшая нить сматывается затем из вращающейся жидкости. Известен метод, состоящий в получении аморфной проволоки путем максимально быстрого вытягивания расплава в стеклянном капилляре (рис. 3.73в).

Этот метод также называют методом Тейлора. Волокно получается при протягивании расплава одновременно со стеклянной трубкой, при этом диаметр волокна составляет 2–5 мкм. Главная трудность здесь состоит в отделении волокна от покрывающего его стекла, что, естественно, ограничивает составы сплавов, аморфизуемых данным методом.

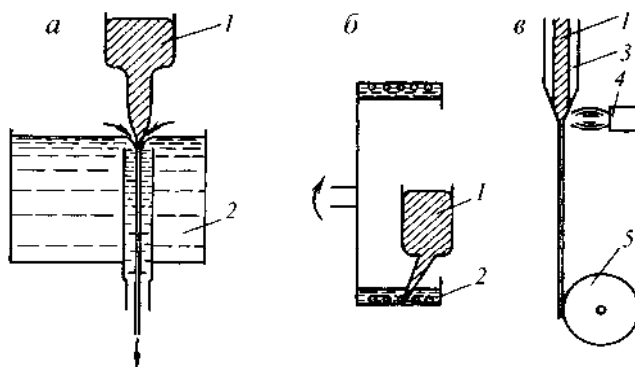


Рис. 3.73

Методы получения тонкой проволоки, закаленной из расплава:

а — протягивание расплава через охлаждающую жидкость; *б* — вытягивание нити из вращающегося барабана; *в* — вытягивание расплава в стеклянном капилляре; 1 — расплав; 2 — охлаждающая жидкость; 3 — стекло; 4 — форсунка; 5 — смотка проволоки.

Получение порошков. Для производства порошков аморфных сплавов можно воспользоваться методами и оборудованием, применяемыми для изготовления обычных металлических порошков.

На рисунке 3.74 схематично показано несколько методов, позволяющих в больших количествах получать аморфные порошки. Среди них в первую очередь следует отметить хорошо зарекомендовавшие себя методы распыления (рис. 3.74а).

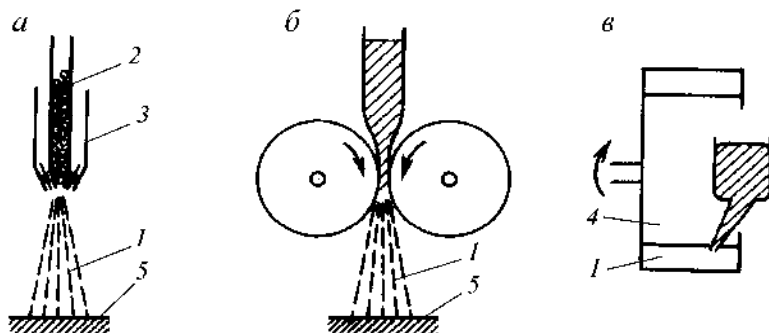


Рис. 3.74

Методы получения аморфных порошков:

а — метод распыления (спрей-метод); *б* — кавитационный метод; *в* — метод распыления расплава вращающимся диском; 1 — порошок; 2 — исходное сырье; 3 — форсунка; 4 — охлаждающая жидкость; 5 — охлаждаемая плита.

Известно изготовление аморфных порошков кавитационным методом, реализуемым прокаткой расплава в валках, и методом распыления расплава вращающимся диском. В кавитационном методе (рис. 3.74б) расплавленный металл выдавливается в зазоре (0,2–0,5 мм) между двумя валками, изготовленными, например, из графита или нитрида бора. Происходит кавитация — расплав выбрасывается валками в виде порошка, который попадает на охлажденную

плиту или в охлаждающий водный раствор. Кавитация возникает в зазоре между валками, вследствие чего исчезают пузырьки газа, имеющиеся в металле. Метод распыления вращающимся диском (рис. 3.74в) в принципе аналогичен ранее описанному методу изготовления тонкой проволоки, но здесь расплавленный металл, попадая в жидкость, разбрызгивается за счет ее турбулентного движения. С помощью этого метода получают порошок в виде гранул диаметром около 100 мкм.

3.4.3. Свойства аморфных металлических сплавов

Для маркировки аморфных сплавов используется буквенно-числовая система обозначений. Элементы обозначаются буквами русского алфавита так же, как это предусмотрено для сталей. Числа перед буквенным обозначением элемента указывают его среднее содержание в сплаве. Содержание кремния и бора в марочном обозначении не указывается, их общее содержание как элементов-аморфизаторов равно 20–25 ат. %.

Химический состав аморфных сплавов обозначают также символами химических элементов с цифровыми индексами, которые указывают содержание данного элемента, ат. %, например $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$. Сплавы, производимые в промышленных масштабах, в США называются Metglas, в Германии — Vitrovac, в Японии — Amomet, к этим названиям добавляется кодовое число.

Уникальный характер металлических стекол проявляется в физико-механических и химических свойствах. Отсутствие свойственной кристаллам периодичности в структуре оказывается причиной высокой прочности, магнетного поведения, крайне низких акустических потерь и высокого электросопротивления. Процессы усталостного разрушения и намагничивания в металлических стеклах и кристаллических металлах во многих отношениях очень сходны. Химическая однородность обуславливает высокую коррозионную стойкость некоторых металлических стекол в кислых средах, а также растворах, содержащих ионы хлора. Почти неограниченная взаимная растворимость элементов в стеклообразном состоянии представляет большой интерес для изучения процессов электронного переноса при низких температурах.

Вследствие металлического характера связи многие свойства металлических стекол значительно отличаются от свойств неметаллических стекол. К ним относятся вязкий характер разрушения, высокие электро- и теплопроводность, оптические характеристики.

Плотность аморфных сплавов лишь на 1–2% меньше плотности соответствующих кристаллических тел. Металлические стекла имеют плотноупакованную структуру, сильно отличающуюся от более рыхлой структуры неметаллических стекол с направленными связями.

Механические свойства

Аморфные металлы являются высокопрочными материалами. Наряду с высокой прочностью они характеризуются хорошей пластичностью при сжатии (до 50%) и изгибе. При комнатной температуре аморфные сплавы подвергаются холодной прокатке в тонкую фольгу. Лента аморфного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_2$

толщиной 25 мкм без образования микротрещин может быть согнута вокруг острия бритвенного лезвия. Однако при растяжении в обычных условиях их относительное удлинение составляет не более 2%. Это объясняется тем, что пластическая деформация происходит в узко (10–40 нм) локализованных полосах сдвига, а за пределами этих полос деформация практически не имеет развития, что и приводит к низким значениям макроскопической пластичности при растяжении.

Вместе с тем при оптимальных температурах и скоростях деформации относительное удлинение некоторых аморфных материалов может достигать тысяч процентов (рис. 3.75).

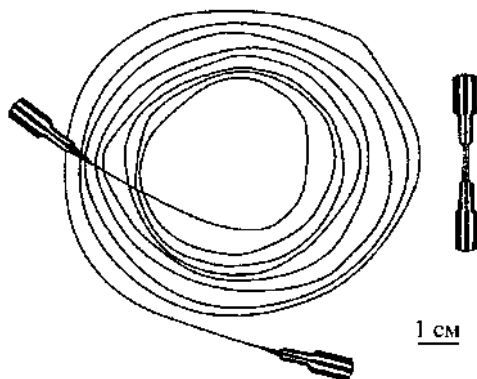


Рис. 3.75

Образец аморфного сплава $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ после испытаний на растяжение при 200°C

В Японии разработан аморфный сплав $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_6\text{B}_{31}$ с температурой стеклования 640°C с ультравысоким сопротивлением разрушению 5185 МПа. Такая прочность сохраняется до температуры более 400°C . Относительное удлинение при растяжении составляет 1400%. Сплав с ультравысокой прочностью показывает одновременно хорошие магнитомягкие свойства: низкую коэрцитивную силу 0,25 А/м и крайне высокую проницаемость. Новый сплав перспективен как материал с ультравысокой прочностью, хорошей деформируемостью и магнитомягкими свойствами.

Лиу и Ли предложили механизм повышения прочности аморфных металл-металлоидных сплавов, получаемых закалкой из расплава. Этот механизм связан со взаимодействием областей с ближним порядком и элементов в виде сеток микродислокаций.

Если в сплаве отсутствуют подвижные микродислокационные элементы, то его прочность будет зависеть только от прочности границ таких областей. Управление свойствами этих границ возможно путем легирования. Предел текучести аморфных сплавов на железной основе $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ составляет соответственно 2400, 3600, 4500 МПа, в то время как предел текучести наиболее высокопрочных сталей обычно не превышает 2500 МПа.

Для аморфных сплавов характерна четкая линейная зависимость между твердостью и прочностью. Для сплавов на основе Fe, Ni, Co справедливо выражение $HV = 3,2\sigma_T$, что позволяет с достаточной точностью использовать показания твердомера для определения прочностных характеристик. Энергия разрушения и ударная вязкость аморфных сплавов также значительно превышают эти характеристики для обычных кристаллических материалов — сталей и сплавов, тем более неорганических стекол. Характер излома свидетельствует о вязком разрушении металлических стекол.

Механические свойства АМС, в отличие от кристаллических материалов, почти не изменяются при облучении. Благодаря этому они являются превосходным материалом, не подверженным нейтронному облучению.

Таким образом, аморфные сплавы являются высокопрочными материалами с высокими упругопластическими характеристиками, имеющими очень малое деформационное упрочнение.

Магнитные свойства

Для промышленного применения наибольший интерес представляет ферромагнитное состояние аморфных сплавов. Учитывая, что ферромагнетизм в основном обусловлен обменным взаимодействием атомов между ближайшими соседями, для его проявления не обязательна строгая периодичность в их расположении. При наличии атомов с положительным значением обменного интеграла (Fe, Co, Ni, Gd) и атомов неферромагнитных элементов, которые влияют на расстояния между ферромагнитными атомами и тем самым на величину обменного интеграла, варьирование химического состава АМС позволяет получать многообразие их магнитных свойств. АМС являются более магнитомягкими материалами, чем соответствующие им кристаллические аналоги.

Для них характерна меньшая площадь петли гистерезиса, они имеют более высокую проницаемость и меньшую коэрцитивную силу.

Аморфные металлические сплавы на основе железа характеризуются высокой магнитной индукцией насыщения ($B_s = 1,5\text{--}1,6$ Тл) и низкими потерями на перемагничивание при обычных и повышенных частотах (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Магнитные свойства электротехнических аморфных сплавов

Сплав	B_s , Тл	H_c , А/м	Удельные потери, Вт/кг	ρ , мкОм·см	$\lambda_s \cdot 10^6$
Fe ₈₂ Si ₈ B ₁₀ (Amomet)	1,60	2,4	$P_{1,6/60} = 0,24$	155	33
Fe ₈₁ B ₁₃ Si ₄ C ₂ (Amomet)	1,60	0,6	$P_{1,63/50} = 0,06$	125	40
Fe ₈₁ B ₁₃ Si _{4,5} C _{1,5} (Metglas 2605 SC)	1,60	4,8	$P_{1,26/60} = 0,26$	125	40

Аморфные металлические сплавы на основе железа применяются как материалы для сердечников высокочастотных трансформаторов различного назначения, дросселей, магнитных усилителей. Это обусловлено низкими суммарными потерями.

Использование аморфных сплавов в качестве магнитомягких материалов требует оптимизации их химического состава и структуры по следующим крите-

риям: температуре Кюри (она должна быть достаточно высокой и приближаться к температуре Кюри лучших кристаллических магнитомягких сплавов или превышать ее); магнитной проницаемости; коэрцитивной силе; индукции насыщения и удельного электросопротивления (для аморфных сплавов оно по крайней мере в 3 раза выше, чем для кристаллических). Этими свойствами можно управлять не только при изменении химического состава, но и путем отжига, в том числе в магнитном поле. Например, сплав $(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_{76}\text{Si}_{14}\text{B}_{10}$ имеет температуру Кюри на 150–200°C выше, чем ферриты, а его эффективная магнитная проницаемость при частоте 20 кГц составляет $6 \cdot 10^3$ (для ферритов она равна $2 \cdot 10^3$).

Особые свойства аморфных сплавов как магнитомягких материалов обусловлены механизмом диссипации энергии при подведении внешней энергии. В силу своего структурного состояния они не способны диссипировать энергию путем пластической деформации, и поэтому их можно деформировать упруго в достаточно широком интервале напряжений без ухудшения магнитных свойств (пластическая деформация ухудшает магнитные свойства материала). Этим в значительной мере обусловлена достаточно широкая область применения аморфных сплавов как материалов с особыми магнитными свойствами, которые в лучших АМС данного класса оказываются на порядок ниже, чем у кремнистых электротехнических сталей.

Свойства магнитомягких АМС находятся на уровне лучших магнитомягких материалов типа пермаллоев, которые, однако, получают путем сложной металлургической и термической обработки, в то время как АМС имеют те же свойства непосредственно после их затвердевания.

Варьирование составов АМС позволяет получать сплавы практически с нулевой магнитострикцией, что, помимо прочего, приводит к отсутствию влияния напряжений на магнитные свойства. Благодаря этому высокие магнитные свойства могут наблюдаться как в свободной ленте, так и тороидах, из нее изготовленных.

Высококобальтовые сплавы обладают магнитострикцией, близкой к нулю. Основным достоинством этой группы АМС являются их высокие магнитные свойства в полях с малой коэрцитивной силой, соответствующие уровню этих свойств в лучших пермаллоях.

Магнитные свойства АМС на основе кобальта приведены в таблице 3.7.

Ленты из аморфных кобальтовых сплавов применяют в сердечниках малогабаритных высокочастотных трансформаторов различного назначения, в частности для источников вторичного питания и магнитных усилителей. Их используют в детекторах утечки тока, системах телекоммуникаций и в качестве датчиков (в том числе типа феррозондовых), для магнитных экранов и температурно-чувствительных датчиков, а также высокочувствительных модуляционных магнитных преобразователей.

Сплавы используют для магнитных головок, применяемых для записи и воспроизведения информации. Благодаря повышенному сопротивлению истиранию, высоким магнитным свойствам в полях низкой напряженности, а в ряде случаев и достаточно большой B_s (сплавы 86КГСП, АМАГ183) сплавы на осно-

ве кобальта по ряду параметров превосходят магнитомягкие материалы, которые традиционно использовались для этих целей.

Таблица 3.7

Магнитные свойства аморфных сплавов на основе кобальта

Показатель	Сплав								
	71КНСЗ	84КСР		86КГСП		84КХСП,	82КЗХСП,	82К2ХСП,	82КГМС
		ТМО	ТО*	ТО	ТМО	ТО	ТО	ТО	Р
B_s , Тл, в поле 800 А/м, не менее	0,5	0,7	0,7	0,95	0,95	0,58	0,43	0,33	0,7
H_c , А/м, не более	0,8	—	0,5	0,8	0,8	0,8	0,48	0,48	0,5
$\mu_{нач}$, не менее, при $H = 0,08$ А/м	20 000	—	10 000	5000	—	20 000	80 000	90 000	20 000
B_r/B_s	—	<0,05	>0,4	>0,3	<0,05	>0,5	—	—	0,05

Примечание. *ТО — термообработка без наложения магнитного поля.

Термическая стабильность

Поскольку АМС находятся в неравновесном состоянии, то при нагревании, как только атомы их компонентов приобретают достаточную подвижность, в них происходят превращения, связанные с переходом в более устойчивое состояние. Критерием стабильности АМС является температура, при которой становится заметным изменение свойств.

Часто термическую стабильность оценивают также по времени, которое проходит до начала превращения при изотермических отжигах.

Принципиальное отличие кристаллизации АМС при их нагреве от кристаллизации расплавов заключается в том, что первая протекает при низких температурах, в условиях малой подвижности атомов, в то время как кристаллизация жидкости происходит при сравнительно высоких температурах при их высокой подвижности. Кроме того, при кристаллизации имеет место не только переход аморфной фазы в кристаллическую того же состава, но и химические реакции с образованием различных фаз, как стабильных, так и метастабильных сложного химического состава.

Многие металлические стекла на основе Fe, Co и Ni переходят в кристаллическое состояние при 700 К (приблизительно $0,5 T_{пл}$) в течение нескольких минут. Длительная эксплуатация этих материалов в течение нескольких лет возможна лишь при температурах ниже указанной приблизительно на 300 К. Введение в состав сплава для повышения термической стабильности металлических стекол дополнительных элементов — металлов или металлоидов — повышает температуру и энергию активации кристаллизации. Повышение энергии активации приводит к резкому увеличению термической стабильности периода сохранения аморфной структуры при умеренных температурах.

3.4.4. Применение аморфных кристаллических сплавов

Аморфные элинвары используют для изготовления сейсмодатчиков, мембран манометров, датчиков скорости, ускорения и крутящего момента, пружин часовых механизмов, весов, индикаторов часового типа и других прецизионных пружинных устройств. В ФРГ разработан сплав марки Vitrovac-0080, содержащий 78% никеля, бор и кремний. Сплав имеет прочность при растяжении $\sigma_b = 2000$ МПа, модуль Юнга 150 ГПа, плотность 8 г/см³, электросопротивление 0,9 Ом · мм²/м, предел выносливости при изгибе около 800 МПа на базе 10⁷ циклов. Сплав рекомендуется для изготовления пружин, мембран и контактов.

Аморфные материалы используют для армирования трубок высокого давления, изготовления металлокорда шин и др. В перспективе возможно применение аморфных сплавов для изготовления маховиков. Такие маховики могут использоваться для аккумулирования энергии и покрытия пиковых нагрузок на электростанциях, для улучшения рабочих характеристик автомобилей и т. д.

Высокая прочность в сочетании с коррозионной стойкостью позволяет использовать аморфные сплавы для изготовления кабелей, работающих в контакте с морской водой, а также изделий, условия эксплуатации которых связаны с воздействием агрессивных сред. Из аморфной ленты изготавливают предметы бытового назначения — бритвенные лезвия, рулетки и др.

Аморфные высокоуглеродистые стали, содержащие Cr, Mo, W, обладают высоким сопротивлением разрушению и термической стабильностью: например, Fe₅₄Cr₁₆Mo₁₂C₁₈ имеет предел прочности при растяжении 3800 МПа и температуру кристаллизации 600°C. При этом такие высокоуглеродистые сплавы имеют высокие коррозионные характеристики и не подвержены охрупчиванию при старении. Такие сплавы целесообразно использовать в высокопрочных композициях.

Сплавы Fe–Si–B с высоким магнитным насыщением были предложены для замены обычного кристаллического сплава Fe–Si в сердечниках трансформаторов, а также сплавов Ni–Fe с высокой магнитной проницаемостью. Отсутствие магнитокристаллической анизотропии в сочетании с довольно высоким электросопротивлением снижает потери на вихревые токи, в особенности на высоких частотах. Потери в сердечниках из разработанного в Японии аморфного сплава Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ составляют 0,06 Вт/кг, т. е. примерно в 20 раз ниже, чем потери в текстурированных листах трансформаторной стали. Экономия за счет снижения гистерезисных потерь энергии при использовании сплава Fe₈₃B₁₅Si₂ вместо трансформаторных сталей составит только в США 300 млн долл./год. Эта область применения металлических стекол имеет широкую перспективу.

Помимо чрезвычайно высокой начальной проницаемости, особенно на высоких частотах (10 кГц), а также нулевой магнитострикции металлические стекла на основе кобальта имеют высокую твердость и хорошие коррозионные характеристики, поэтому они находят применение в качестве материалов для магнитных записывающих головок. Благодаря высоким характеристикам ши-

рокое применение нашел разработанный в Японии сплав $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Методом закалки в валках производят ленту толщиной 50 мкм и шириной 15 мм с прекрасным качеством обеих поверхностей (шероховатость ± 3 мкм). Вследствие высокой плотности магнитного потока и высокой износостойкости записывающие головки, изготовленные из такой ленты, имеют лучшие общие характеристики, чем ферритные головки, а также головки из пермаллоев. Эти материалы находят применение в звуко-, видео-, компьютерном и другом записывающем оборудовании.

Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости и износостойкости, а также магнитомягких свойств обуславливает возможность и других областей применения. Например, возможно использование таких стекол в качестве индукторов в устройствах магнитной сепарации. Изделия, сплетенные из ленты, использовали в качестве магнитных экранов. Преимущество этих материалов в том, что их можно разрезать и изгибать для получения необходимой формы, не снижая при этом их магнитных характеристик.

Известно применение аморфных сплавов в качестве катализаторов химических реакций. Например, аморфный сплав палладий — родий оказался катализатором для реакции получения NaOH и Cl_2 из NaCl , а сплавы на основе железа обеспечивают больший выход (около 80%) по сравнению с порошком железа (около 15%) в реакции синтеза $4\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку стекла представляют собой сильно переохлажденную жидкость, их кристаллизация при нагреве обычно происходит с сильным зародышеобразованием, что позволяет получать однородный чрезвычайно мелкозернистый металл. Такая кристаллическая фаза не может быть получена обычными методами обработки. Это открывает возможности получения специальных припоев в виде тонкой ленты. Такая лента легко изгибается, ее можно резать и подвергать штамповке для получения оптимальной конфигурации. Весьма важным для пайки является то, что лента гомогенна по составу и обеспечивает надежный контакт во всех точках изделий, подвергаемых пайке. Припои имеют высокую коррозионную стойкость. Они используются в авиационной и космической технике.

По коррозионной стойкости АМС представляют собой принципиально новые материалы.

В АМС отсутствуют такие макроскопические дефекты, присущие кристаллическим материалам, как ликвация, сегрегация, включения и другие неоднородности. Структура АМС близка к идеально однородной, что затрудняет развитие коррозионных процессов.

Аморфные сплавы на основе железа и никеля, содержащие хром, обладают необычайно высоким сопротивлением коррозии в самых различных коррозионно-агрессивных средах.

На рисунке 3.76 представлены скорости коррозии кристаллических образцов хромистых сталей и аморфных сплавов $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$, определенные по потере массы образцов, выдержанных в концентрированном растворе NaCl . Коррозионная стойкость сплавов с содержанием хрома выше 8 ат.% на несколько порядков превышает стойкость классических коррозионно-стойких сталей.

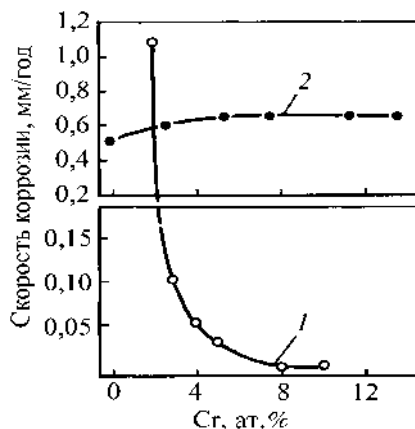


Рис. 3.76

Влияние содержания хрома на скорость коррозии аморфного сплава $Fe_{(80-x)}Cr_xP_{13}O_7$ (1) и кристаллического Fe-Cr (2) в 1 н. NaCl при 30°C

Аморфный сплав, не содержащий хрома, корродирует быстрее, чем кристаллическое железо, однако по мере увеличения содержания хрома скорость коррозии аморфного сплава резко снижается и при содержании 8 ат.% Cr и более не фиксируется микровесами после выдержки в течение 168 ч.

Эта особенность связана с тем, что в АМС легко образуется защитная пассивирующая пленка, в которой происходит накопление хрома, чего не наблюдается в кристаллических сплавах.

Аморфные сплавы практически не подвержены питтинговой коррозии, даже в случае анодной поляризации в соляной кислоте.

Высокая стойкость против коррозии обусловлена образованием на поверхности пассивирующих пленок, обладающих высокими защитными свойствами, высокой степенью однородности и быстротой образования. Помимо хрома повышению коррозионной стойкости способствует введение фосфора. В пленке высокохромистых кристаллических сталей всегда присутствуют микропоры, которые со временем преобразуются в очаги коррозии. На аморфных сплавах, содержащих определенное количество хрома и фосфора, пассивирующая пленка высокой степени однородности может образоваться даже в 1 н. HCl. Образование однородной пассивирующей пленки обеспечивается химической и структурной однородностью аморфной фазы, лишенной кристаллических дефектов, таких как выделения избыточной фазы, сегрегационные образования и границы зерен.

Сплав $Fe_{43}Cr_{25}Mo_{10}P_{13}C_7$, пассивируясь даже в таком концентрированном растворе, как 12 н. раствор соляной кислоты при 60°C, вообще почти не корродирует. По коррозионной стойкости этот сплав превосходит даже металлический тантал.

Аморфные металлы часто называют материалами будущего, что обусловлено уникальностью их свойств, не встречающихся у обычных кристаллических металлов (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Свойства и основные области применения аморфных металлических материалов

Состав сплава	Свойства	Применение
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая прочность, высокая вязкость	Проволока, армирующие материалы, пружины, режущий инструмент
$\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	Высокая коррозионная стойкость	Электродные материалы, фильтры для работы в растворах кислот, морской воде, сточных водах
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$	Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери	Сердечники трансформаторов, преобразователи, дроссели
$\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила	Магнитные головки и экраны, магнетометры, сигнальные устройства
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения	Инварные и элинварные материалы

Широкому распространению аморфных металлов препятствуют высокая себестоимость, сравнительно низкая термическая устойчивость, а также малые размеры получаемых лент, проволоки, гранул. Кроме того, применение аморфных сплавов в конструкциях ограничено из-за их низкой свариваемости.

3.4.5. Наноструктурирование при кристаллизации аморфных сплавов

Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое состояние при нагреве может рассматриваться как распад аморфной фазы на внутрикристаллитную и зернограничную составляющие.

На размер зерен нанокристаллической структуры, формирующейся при кристаллизации аморфного сплава, сильно влияют условия термообработки и химический состав металлического стекла. При изотермическом отжиге одним из наиболее важных факторов, определяющих размер зерна, является температура отжига.

Время отжига обычно определяется временем завершения превращения аморфной фазы в нанокристаллическую. С увеличением температуры отжига средний размер зерен наноструктуры, как правило, возрастает, что было обнаружено для систем Ni–P, Fe–Co–Zr, Fe–Ni–P–B, Si и др. Однако в некоторых сплавах наблюдается противоположная тенденция: размер нанокристаллов уменьшается с повышением температуры изотермического отжига, например для систем Co–Zr и Fe–B. В системе Fe–Si–B размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450–500°C, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500°C и значительно возрастает при дальнейшем повышении температуры отжига.

Для полиморфной нанокристаллизации металлического стекла NiZr_2 средний размер зерен образующейся наноструктуры был постоянен в широком

интервале температур отжига. На рисунке 3.77 приведены зависимости размера зерен нанокристаллической фазы от температуры термообработки для различных систем сплавов. Видно, что минимальный размер зерен достигается в ходе термообработки при температуре, близкой к $0,5T_m$, где T_m — температура плавления сплава. Этот факт, по-видимому, обусловлен механизмом нанокристаллизации.

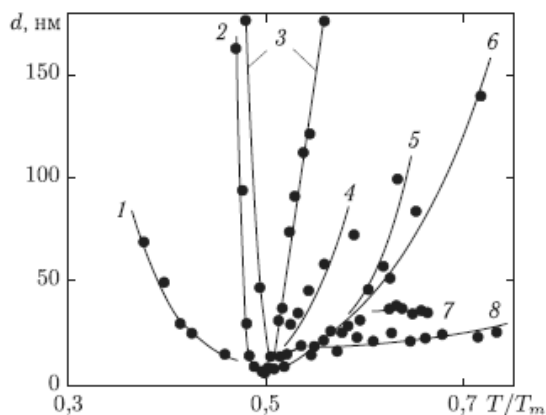


Рис. 3.77

Зависимость среднего размера нанокристаллов от температуры отжига, нормированной на соответствующую температуру плавления T_m , для процесса кристаллизации различных систем металлических стекол:

1 — Fe-B; 2 — Co-Zr; 3 — Fe-Si-B; 4 — Ni-P; 5 — Si; 6 — Fe-Co-Zr; 7 — Pd-Cu-Si; 8 — Fe-Ni-P-B.

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. В частности, что добавки C и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации. Эти добавки также могут уменьшить концентрацию зародышей и тем самым способствовать образованию структуры с более крупным размером зерна. Введение добавок Cu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α -Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe.

Установлено, что на размер зерен нанокристаллической фазы оказывает влияние содержание кислорода в металлическом стекле. Аморфные сплавы на основе Zr при получении методом спиннингования расплава сильно поглощают кислород. Наблюдалось образование метастабильных соединений, стабилизированных кислородом, в процессе первичной кристаллизации сплавов на осно-

ве Zr. Предполагается, что наличие кислорода приводит к уменьшению межфазной энергии, а также к понижению примерно на порядок скорости роста кристаллов в аморфной матрице при содержании 1% кислорода и к формированию, следовательно, очень дисперсной структуры.

Средний размер нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфного состояния, а также характер их распределения по размерам могут сильно различаться в зависимости от условий отжига. Отжиг со сверхвысокой скоростью нагрева (импульсный отжиг) приводит к формированию очень дисперсных наноструктур по сравнению с обычным отжигом в печи. Для металлического стекла Fe–Cu–Si–B импульсный отжиг приводит к формированию нанокристаллитов α -Fe(Si) со средним размером около 20 нм, в то время как при обычном отжиге образуются нанокристаллы размером 80 нм. В металлических стеклах на основе Fe–Nb и Fe–Zr кристаллизация под действием импульсного отжига приводит к образованию нанокристаллов размером 8–20 нм, что намного меньше, чем при обычном отжиге.

Влияние начальной структуры аморфного состояния на размер зерна нанокристаллической фазы было исследовано на металлических стеклах Fe–B–Si. Были приготовлены четыре образца, полученных методом спиннингования с различными скоростями закалки за счет варьирования скорости вращения закалочного диска-холодильника. Было обнаружено, что с уменьшением линейной скорости вращения диска (т. е. с уменьшением скорости закалки) с 41,5 до 17,0 м/с минимальный размер продуктов кристаллизации увеличился с 25 до 70 нм при той же морфологии и кристаллической структуре (твердый раствор Fe(Si) и борид Fe₃B). Увеличение скорости закалки приводит к повышению «степени аморфности», т. е. степени беспорядка, которая, по-видимому, способствует уменьшению размера продуктов кристаллизации.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что минимально возможный размер нанокристаллов составляет при полиморфной и эвтектической нанокристаллизации несколько нанометров, а при первичной кристаллизации он значительно больше (15–30 нм). Для конкретного варианта кристаллизации минимальный размер зерна не зависит от числа элементов в сплаве. Разные значения размеров нанокристаллов для разных вариантов кристаллизации свидетельствуют о том, что предельный размер определяется механизмом зарождения и структурой межфазной границы, а также структурой аморфной матрицы.

Рентгеновские и электронно-микроскопические эксперименты *in situ* показали, что при нагреве тройные аморфные сплавы Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x с содержанием меди $x \leq 25$ ат.% кристаллизуются с образованием по всему объему B2-фазы, тогда как более концентрированные по меди сплавы ($28 \leq x \leq 40$ ат.%) также могут испытывать на завершающем этапе кристаллизации эвтектоидную реакцию с образованием двухфазной смеси B2(TiNi) + B11(TiCu). В зависимости от скорости и способа нагрева, его конечной температуры, химического состава сплавов механизмы и дисперсность продуктов расстекловывания можно существенно варьировать (рис. 3.78а и б). Избыточная фаза TiCu имеет тетрагональную структуру B11 с параметрами $a = 0,310$ нм, $c = 0,591$ нм, $c/a = 1,9$.

Сплавы, образующие твердые растворы: квазибинарные сплавы, легированные медью при содержании меньше 20 ат.%, при закалке всегда формируются в основном поликристаллическом состоянии, как и остальные исследованные сплавы, но синтезированные при меньших скоростях охлаждения $v_{\text{зак}} \leq 105$ К/с. При $v_{\text{зак}} = 106$ К/с они по электронно-микроскопическим данным кристаллизуются с образованием субмикроструктурной В2-структуры и имеют размер зерна 0,3–0,9 мкм, что примерно в 100 раз меньше размера зерна исходных литых сплавов. Охлаждение с предельной скоростью $v_{\text{зак}} \approx 107$ К/с уменьшает средний размер зерен и увеличивает разброс по размерам по сравнению с закалкой 106 К/с. Соседние зерна имеют случайные большеугловые разориентации, но могут иметь и малоугловые или специальные двойниковые границы раздела. Тройные сплавы TiNiCu (Cu > 20 ат.%) при $105 < v_{\text{зак}} < 106$ К/с кристаллизуются с образованием по объему ленты крайне неоднородной, часто бимодальной зеренной структуры.



Рис. 3.78

Электронно-микроскопические изображения быстрозакалённого сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в исходном состоянии (а) и после отжига — 100 мс (б)

Сплавы на основе никелида титана TiNiCu, испытывающие в процессе отжига при 450–500°C эвтектоидную кристаллизацию, приобретают нанокompозитную структуру, в которой нанозерна (<100 нм) основной по объему В2-матрицы чередуются с нановключениями избыточных фаз, равновесных Ti_2Ni , TiCu или метастабильных на их основе. В данном случае оптимальным по свойствам режимом термообработки является отпуск 500°C, 5–7 мин. Меньшая или большая температура или длительность отпуска приводит к охрупчиванию этих сплавов. Существенно сложнее реализовать при закалке из расплава процесс наноструктурной кристаллизации в сплавах TiNiCu с меньшим пересыщением ($20 < x < 25$ ат.%) или вообще ненасыщенных ($x < 20$ ат.% Cu). Образование нанокристаллической структуры в них возможно лишь в достаточно узком температурно-временном интервале, когда число способных к росту зародышей кристаллической В2-фазы по механизму объемной кристаллизации достаточно, а скорость их роста еще невелика.

Как и в процессе синтеза из расплава, так и при их низкотемпературном нагреве на твердофазной стадии может происходить структурная релаксация, а в некоторых многокомпонентных системах, в частности на основе В2–TiNi, ближнее атомное упорядочение и расслоение.

Процесс нанокристаллизации был осуществлен в аморфных сплавах $\text{Fe}_{83-x}\text{Ni}_x\text{B}_{17}$ ($25 \leq x \leq 33$), причем выбор состава аморфных сплавов обусловлен тем обстоятельством, что именно в этом концентрационном интервале происходит переход типа кристаллической решетки первичной фазы, выделяющейся в аморфной матрице (от α -фазы с ОЦК-структурой к γ -фазе с ГЦК-структурой) по мере возрастания содержания никеля.

В сплаве $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{33}\text{B}_{17}$ после отжига 350°C 1 ч были отмечены случаи мартенситного превращения, имевшие место при охлаждении сплава до температуры кипения жидкого гелия. Превращение протекает в частицах, размер которых выше некоторого критического значения. Критический размер частиц, окруженных аморфной матрицей, для реализации атермического мартенситного превращения в сплаве $\text{Fe}-(28-29)\% \text{Ni}$ составляет около 100–120 нм при охлаждении сплава до температуры кипения жидкого гелия.

Было изучено мартенситное превращение при охлаждении аморфных сплавов, содержащих наночастицы В2-фазы Ti-Ni-Cu , которые, как и сплавы Fe-Ni-B , после закалки из расплава находились в аморфном состоянии. После отжига в интервале температур $400-450^\circ\text{C}$, который приводил к первичной кристаллизации, в аморфной матрице формировались изолированные нанокристаллические частицы фазы типа В2. В процессе последующего охлаждения до комнатной температуры в интервале $30-100^\circ\text{C}$ наночастицы претерпевали термоупругое мартенситное превращение $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$. На рисунке 3.79а представлено типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплава $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, полученного закалкой из расплава и прошедшего изотермический отжиг 420°C — 1 ч. В процессе последующего охлаждения до комнатной температуры изолированные наночастицы претерпевали мартенситное превращение при $40-50^\circ\text{C}$. Видно, что самые мелкие частицы, в отличие от крупных, не превратились в мартенситную фазу В19. Для выявления критического размера частиц для мартенситного превращения была построена гистограмма распределения изолированных наночастиц по размерам и отмечена на ней доля частиц заданного размера, претерпевших мартенситный переход $\text{B2} \Rightarrow \text{B19}$ (рис. 3.79б). Характерно, что при общем интервале изменения размеров частиц исходной В2-фазы от 10 до 50 нм все частицы, размер которых превышал 25 нм, превратились полностью. В наночастицах с размером 15–25 нм превращение проходило лишь частично, причем чем меньше был размер частиц, тем меньшая доля частиц претерпевала превращение (рис. 3.79б). Наконец, при размере наночастиц менее 16 нм, который можно назвать критическим R , превращение при охлаждении до комнатной температуры полностью подавлялось.

Важную группу быстрозакаленных материалов составляют аморфно-нанокристаллические материалы, которые по ряду свойств могут превосходить как аморфные, так и нанокристаллические сплавы. Так, сплавы системы Fe-Si-B с небольшими добавками Cu и Nb , получившие название «файнмет» (Finemet), обладают очень высокими магнитомягкими свойствами, превосходящими свойства соответствующих аморфных материалов. В сплавах $\text{Fe}_{76,5-x}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{M}_x\text{Cu}_1$ удалось снизить размер формирующихся кристаллитов

главным образом за счет введения ниобия ($Nb = Ta > W > V > Cr$) и получить уникальные магнитные свойства. Оптимальные магнитные характеристики были получены для состава $Fe_{73,5-x}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, который и был назван файнметом. Нанокристаллическая фаза, образуемая при контролируемых термообработках аморфного состояния этого и близких составов, представляет собой упорядоченный по типу DO3 твердый раствор кремния в железе $\alpha-Fe(Si)$ с размером нанокристаллов 9–20 нм и содержанием кремния 16–23 ат.%. Объемная доля нанокристаллической фазы составляет 75–80%, остальное — аморфная фаза (рис. 3.80).

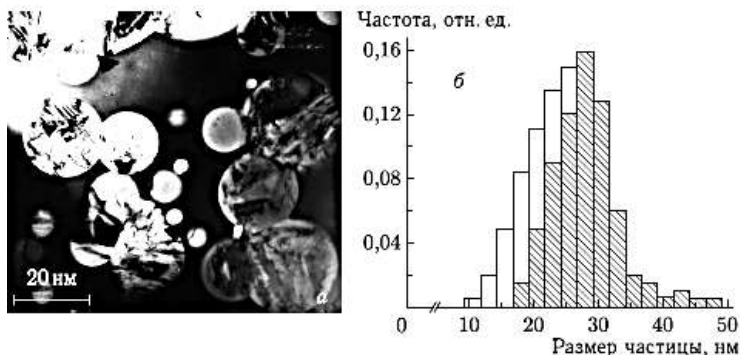


Рис. 3.79

Электронно-микроскопическое изображение (а) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц В2-фазы в сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$. Охлаждение от 400°C до комнатной температуры. На гистограмме заштрихована доля частиц, претерпевшая мартенситное превращение $B2 \Rightarrow B19$

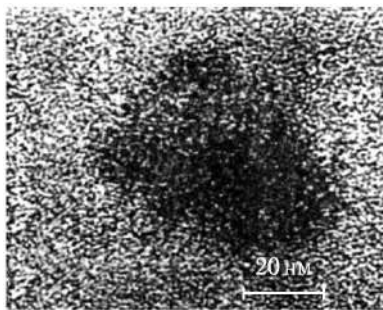


Рис. 3.80

Нанокристаллическая фаза, формирующаяся после отжига аморфного состояния в сплаве Файнмет

Основное внимание уделялось структурным и фазовым превращениям в нанокристаллах на основе базовой системы $Fe-Si-B-Cu-Nb$ в интервале $T_{отж} = 480-550^\circ C$. Большое значение в понимании природы структурных превращений в сплавах типа Файнмет сыграло применение атомно-зондовой микроскопии. Было установлено, что все пять компонентов сплава (Fe, Si, B, Cu, Nb) были однородно распределены в исходной аморфной матрице. После нанокристаллизации было обнаружено двухфазное состояние: $\alpha-Fe-Si$ твердый рас-

твор в виде нанокристаллической фазы и обогащенная В и Nb и обедненная Si аморфная фаза. Вторичная кристаллизация охватывала аморфную фазу, расположенную между наночастицами. Поскольку атомы Си нерастворимы в Fe, выведение Си из аморфной матрицы должно происходить на самых ранних стадиях кристаллизации и тормозить зарождение нанокристаллов α -Fe-Si. В процессе нанокристаллизации при 550°C наблюдалась следующая последовательность явлений:

- 1) первоначальная матрица полностью аморфная;
- 2) на начальных стадиях кристаллизации атомы Си собираются в кластеры размером несколько нанометров;
- 3) зародыши α -FeSi образуются в местах образующихся кластеров Си;
- 4) нанокристаллы α -FeSi растут, вытесняя атомы Nb и В в окружающую аморфную матрицу.

После нанокристаллизации для создания оптимальной структуры должно существовать три фазы. Это ОЦК-твердый раствор (~20 ат. % Si) Fe-Si, оставшаяся аморфная фаза с ~5 ат. % Si и 10–15 ат. % Nb и В, а также третья фаза — с ~60% Си, < 5 ат. % Si, В и Nb и ~30% Fe. Эти наблюдения позволяют предполагать, что образование кластеров Си стимулирует химическую агрегацию и зарождение первичной фазы. Nb и В, имеющие малую растворимость в Fe, вытесняются из ОЦК нанокристаллов Fe-Si. Обогащенная Nb и В аморфная матрица окружает нанокристаллы. Эта последовательность процесса схематично показана на рисунке 3.81.

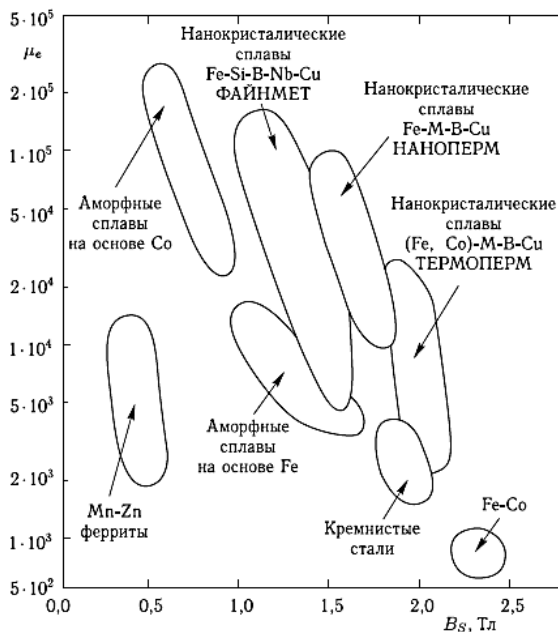


Рис. 3.81

Последовательность структурно-фазовых превращений при нагреве сплава Файнмет

«Эффект Файнмета», т. е. образование в процессе кристаллизации при отжиге в аморфной матрице нанокристаллов очень высокой объемной плотности, которые в дальнейшем практически не увеличивают своих размеров, присут не только сплавам Fe–Si–B–Nb–Cu, но и ряду других аморфных сплавов. Например, были запатентованы магнитомягкие нанокристаллические сплавы Fe–M–B–C (M = Zr, Nb, Hf) (под названием «наноперм»), состав которых был подобран таким образом, чтобы достичь наноразмера ОЦК частиц α -Fe, расположенных в аморфной матрице. В сплавах Термоперм формируются нанокристаллические фазы α и α' с ОЦК-решеткой и сверхструктурой типа B2 (FeCo) соответственно с существенно улучшенными высокотемпературными магнитными свойствами по сравнению с первыми двумя сплавами. Эффект Файнмета также был обнаружен при получении нанокристаллов при отжиге аморфных сплавов Ni–Fe–Co–Si–B и Fe–Ni–B.

Для сплавов с эффектом Файнмета была предложена структурная модель торможения растущих нанокристаллов, реализация которой основана на выполнении трех условий:

- 1) наличие в аморфном сплаве хотя бы одного активного легирующего элемента, который увеличивает температуру кристаллизации аморфной матрицы;
- 2) необходимо, чтобы активный легирующий элемент плохо растворялся в решетке образующегося нанокристалла;
- 3) в аморфной матрице должны существовать условия для зарождения большого количества нанокристаллов.

Все три условия были реализованы в массивном аморфном сплаве Fe–B–Y–Nb–Cu. При кристаллизации выделялись нанокристаллы α -Fe размером 11–13 нм, а вокруг них в аморфной матрице образовывались «барьерные» области, обогащенные атомами Y и B, которые, с одной стороны, не растворялись в нанокристаллах, а с другой стороны, повышали термическую устойчивость аморфного состояния вблизи заторможенных нанокристаллов (рис. 3.82).

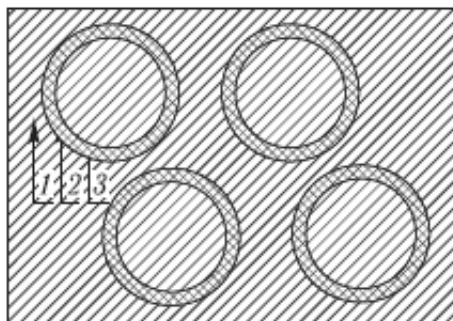


Рис. 3.82

Схема, иллюстрирующая торможение роста наночастицы –Fe «облаком» высокостабильной аморфной фазы, обогащенной бором;

1 — аморфная матрица; 2 — «облако»; 3 — нанокристалл.

В таблице 3.9 приведены структурные особенности начальной стадии кристаллизации изучаемых АНС, сопровождающейся выделением первичных кристаллов.

Таблица 3.9

Структурные характеристики АНС

Сплав	Первичные нанокристаллы				
	Температура плавления, °C	Форма	Фаза	Тип решетки	Период решетки, нм
Fe ₅₈ Ni ₂₅ B ₁₇	380	Кубоид	α	ОЦК	0,287
Fe ₅₀ Ni ₃₃ B ₁₇	360	Разноосная	γ	ГЦК	0,357
Ni ₄₄ Fe ₂₉ Co ₁₅ B ₁₀ Si ₂	340	Разноосная	γ	ГЦК	0,357

На рисунке 3.83а представлена зависимость микротвердости HV от среднего размера d наночастиц — фазы, сформировавшейся после отжига сплава 1 при 380°C. Возле каждой экспериментальной точки указано соответствующее значение объемной плотности наночастиц (мкм⁻³), при котором проводилось измерение HV . Наблюдается заметное падение микротвердости по мере роста размера наночастиц.

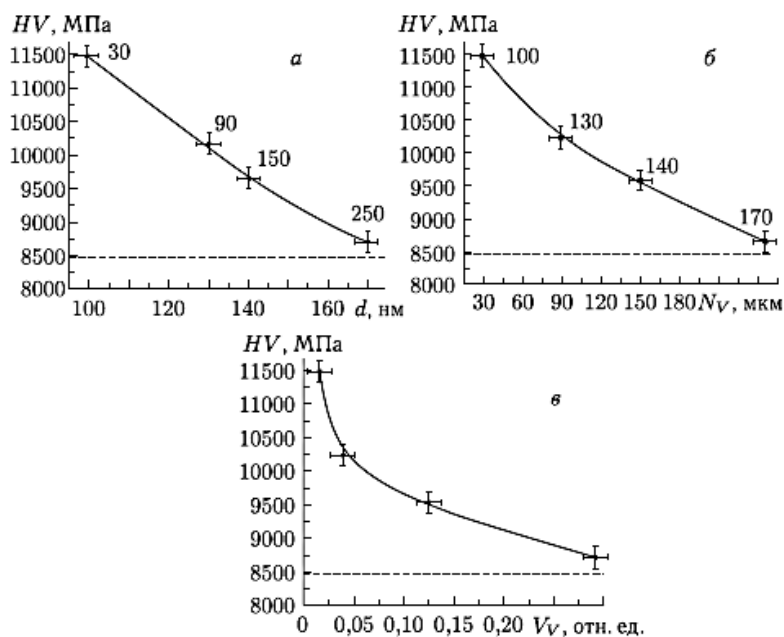


Рис. 3.83

Зависимость микротвердости сплава 1 от среднего размера (а), от объемной плотности (б) и от объемной доли (в) нанокристаллов при постоянной температуре отжига 380°C

Аналогичным образом выглядят зависимости после отжига при других температурах и при постоянных продолжительностях отжига. На рисунке 3.83б представлена зависимость микротвердости сплава 1 от другого структурного параметра наночастиц — объемной плотности N_V после отжига при 380°C. У каждой экспериментальной точки указано значение соответствующего среднего размера наночастиц, при котором производилось измерение HV . Наблюдается явный спад микротвердости по мере увеличения объемной плотности наночастиц. При других параметрах отжига зависимость микротвердости от объемной плотности наночастиц носит аналогичный характер. Зависимость HV (V_V) (рис. 3.83в) строилась аналитически на основе экспериментальных данных, с учетом того обстоятельства, что объемная доля $V_V = \pi d^3 N_V / 6$.

В результате термической обработки значение HV всегда линейно увеличивается относительно исходного аморфного состояния (8700 МПа), достигая максимального значения (10 300 МПа) после отжига 390°C — 2 ч. В связи с тем, что в сплаве 2 наблюдался «эффект Файнмета» и размер наночастиц в процессе отжига не изменялся (20 нм), величина d из рассмотрения в качестве параметра, влияющего на измерение HV , была исключена и анализировалась только зависимость HV (N_V), что эквивалентно в данном случае зависимости HV (V_V). Зависимости HV (V_V) для сплава 2 после отжига при постоянной температуре 360°C или при постоянной длительности отжига 0,5 ч были близки к линейным (рис. 3.84). Для других параметров отжига они оказались аналогичными. В некоторых случаях зависимость HV (V_V) можно было описать не линейным, а степенным законом с выходом значения HV на насыщение. В сплаве 3, как и в сплаве 2, увеличение температуры и времени отжига всегда приводило к росту значения HV (от 8800 МПа в исходном аморфном состоянии до 12 100 МПа после отжига 440°C — 2 ч).

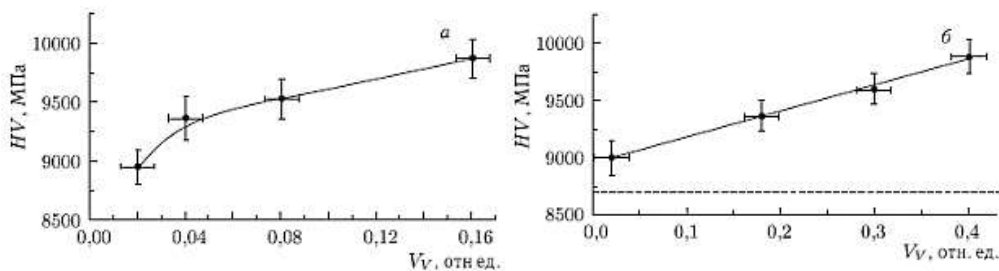


Рис. 3.84

Зависимость микротвердости сплава 2 от объемной доли нанокристаллов при 360°C (а) и при 0,5 ч (б)

Поскольку в сплаве 3 также наблюдался «эффект Файнмета» (постоянство среднего размера наночастиц (20 нм) при различных параметрах отжига), имелась возможность анализировать только зависимость HV (N_V) и тождественную ей HV (V_V). На рисунке 3.85 представлены зависимости HV (V_V) при постоянной длительности (а) и температуре (б) отжига. При других температурах и длительностях отжига характер зависимостей носит аналогичный характер.

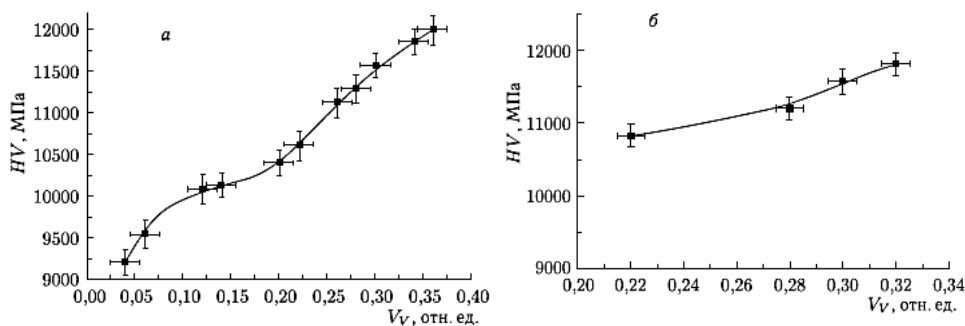


Рис. 3.85

Зависимость микротвердости сплава 3 от объемной доли нанокристаллов при 1,5 ч (а) и при 420°C (б)

Как известно, возможным фактором влияния наночастиц на прочность АНС является более высокое значение их модуля Юнга E . Во всех изученных АНС выделяются наночастицы — ОЦК- или ГЦК-твердые растворы замещения на основе железа и никеля (см. табл. 3.9). Имеющийся в сплавах в большом количестве бор (17 ат.% в сплавах 1 и 2, а также 10 ат.% в сплаве 3) в наночастицах практически не растворяется (менее 0,1%). Это означает, что все атомы бора в процессе нанокристаллизации остаются в аморфной матрице. В этом случае резкое различие между значениями E аморфных и кристаллических фаз, которое для одного и того же химического состава сплава может достигать 30–50%, заметно нивелируется. Для исследованных сплавов для нанокристаллов значение E находится в интервале 200–210 ГПа, а значения E для аморфной матрицы, сохраняющей высокую концентрацию бора, варьируется в пределах 195–200 ГПа.

Другой возможной причиной может явиться торможение наночастицами полос сдвига, которые распространяются в аморфной матрице. Процесс подобен торможению движущихся дислокаций в кристалле, содержащем когерентные или некогерентные частицы второй фазы.

На рисунке 3.86 показаны суммарные зависимости HV (V_V) для всех использованных режимов термической обработки и, следовательно, для всех реализованных двухфазных состояний.

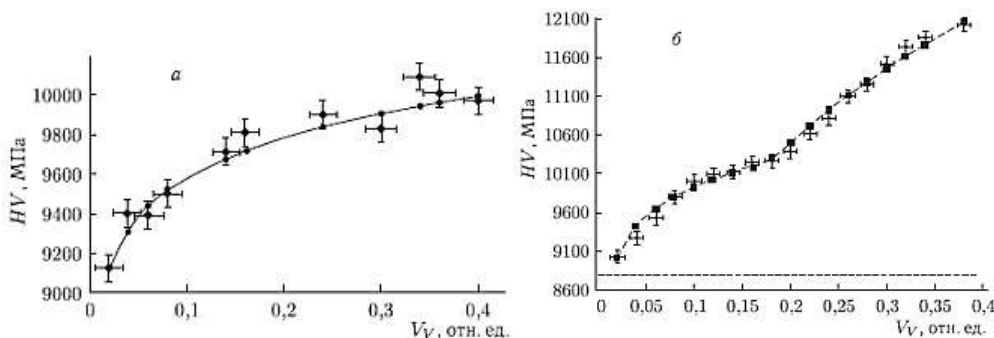


Рис. 3.86

Зависимость микротвердости сплава 2 (а) и сплава 3 (б) от объемной доли нанокристаллов для всех исследованных состояний

Так как для сплавов 2 и 3 наблюдается эффект стабилизации размеров наночастиц, обнаруженный для аморфных сплавов типа Файнмет Fe–Si–B–Nb–Cu, с помощью графика на рисунке 3.86 можно анализировать зависимость $HV(N_V)$, поскольку $V_V = Kd^3N_V$, где K — численная константа. График на рисунке 3.86а для сплава 2 может быть описан зависимостью типа $HV = K(V_V)^n$, где $n = 1/3$.

Как мы видим, наблюдается заметное сходство между влиянием объемной доли частиц и объемной плотности частиц на упрочнение в кристаллах и в АНС. Различие заключается лишь в том, что значение показателя степени n в кристаллах составляет $1/2$, а в АНС — $1/3$. Подобная аналогия не является неожиданной, поскольку полосы сдвига, реализующие пластический сдвиг в аморфном состоянии, являются на мезоуровне по существу эффективными дислокациями, вектор Бюргерса которых точно не определен. При этом мощность сдвиговой деформации в такой полосе составляет тысячи процентов. Более низкое значение n свидетельствует о том, что торможение полос сдвига частицами в АНС менее эффективно, нежели в кристаллах по механизму Орована. По всей видимости, нанокристаллические частицы размером около 20 нм являются частично перерезаемыми, или существует иной, более эффективный, чем в кристаллах, механизм преодоления полосами сдвига частиц нанокристаллической фазы.

В сплавах 2 и 3 обнаруживается эффект торможения роста нанокристаллической фазы на стадии кристаллизации («эффект Файнмета») и, следовательно, размерный эффект определить не представляется возможным. В сплаве 1 после выбранных режимов термической обработки наблюдается изменение среднего размера кристаллов от 100 до 170 нм. На рисунке 3.87 показана зависимость скорректированного значения $HV_{\text{корр}}$ для сплава 1 от среднего размера нанокристаллов d . Темными кружками обозначены значения $HV_{\text{корр}}$, соответствующие исходному аморфному состоянию ($d = 0$) и состояниям, полученным после реализованных в работе термических обработок ($d = 100$ – 170 нм). Для того чтобы воспроизвести эту зависимость в полном виде, не хватает значений $HV_{\text{корр}}$ в интервале $d < 100$ нм. Для получения этих данных образцы сплава 1 отжигались изотермически при 400°C в течение очень коротких временных интервалов (3, 5 и 10 мин) с целью зафиксировать самые ранние стадии нанокристаллизации. Для полученных значений среднего размера нанокристаллов, расположенных в аморфной матрице, были рассчитаны скорректированные значения микротвердости при $NV = 100 \text{ мкм}^{-3}$, которые нанесены на график $HV_{\text{корр}} = f(d)$, представленный на рисунке 3.87 в виде светлых кружков. В более полном виде эта зависимость — кривая с максимумом, соответствующим $d = 70$ – 90 нм.

Известно, что в однофазных нанокристаллах наблюдается аномальная зависимость прочности от размера зерна, которая для обычных поликристаллов, как правило, описывается соотношением Холла — Петча (рис. 3.88). Зависимость 2 на рисунке 3.87 и зависимость $HV_{\text{корр}} = f(d)$ на рисунке 3.88 имеют явное сходство. Зависимости на рисунке 3.87 получены для однофазного поликристаллического (нанокристаллического) состояния. В случае АНС (рис. 3.88) речь идет о двухфазной структуре, когда кристаллическая фаза распределена в

виде статистически расположенных равноосных наночастиц с объемной долей, не превышающей величину 0,4. Условно будем считать, что зависимость, находящаяся справа от области максимума HV на рисунке 3.88, является «нормальной», поскольку она плавно переходит в область кристаллических частиц обычного размера, далекого от нанометрового диапазона. Эта зависимость несколько отличается от тех, которые реализуются в кристаллах, содержащих частицы второй фазы, но физически ее легко понять из следующих рассуждений: по мере роста размера частиц второй фазы торможение полос сдвига на кристаллических частицах становится все менее эффективным за счет более активного протекания деформационных процессов в самих частицах. При снижении их размера и при переходе в область наночастиц скольжение внутри них становится все менее активным и наступает момент, когда нанокристаллическая фаза ведет себя как жесткие непорезаемые частицы второй фазы, в которых полностью подавлены дислокационные и иные релаксационные процессы. Вместе с тем при $d < 60\text{--}70$ нм начинают происходить аномальные процессы, не укладывающиеся в развитую выше структурную модель. Преодоление наночастиц полосами сдвига заметно облегчается и в пределе выходит на уровень напряжений, при котором полосы сдвига распространяются в аморфной матрице, не содержащей наночастицы ($d = 0$). Следует подчеркнуть, что аномальное поведение микротвердости (прочности) проявляется именно тогда, когда размер наночастиц кристаллической фазы становится меньше толщины полос сдвига ($60\text{--}70$ нм), распространяющихся в аморфной матрице при пластической деформации.

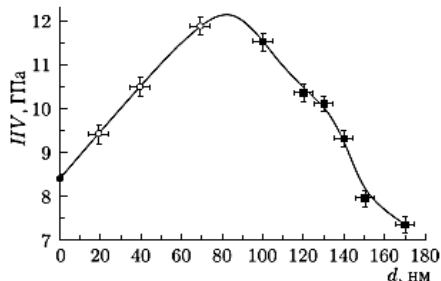


Рис. 3.87

Зависимость микротвердости $HV_{корр}$ от среднего размера d нанокристаллов для сплава 1 для всех исследованных состояний



Рис. 3.88

Зависимость предела текучести от размера зерна в материале:

1, 2 — экспериментальные зависимости в области нарушения закона Холла — Петча — 3.

3.5. Наноструктурирование полимеров

Методы интенсивной пластической деформации ИПД, помимо наноструктурных металлических материалов, могут быть использованы для обработки полимеров. К таким методам относятся равноканальная угловая экструзия (РКУП) и винтовая экструзия (ВЭ).

В случае РКУП цилиндрическая заготовка продавливается через устройство, состоящее из нескольких пар каналов одного диаметра, пересе-

кающихся под заданными углами. Процесс ВЭ представляет собой проталкивание призматической заготовки через матрицу с винтовым каналом и может осуществляться при атмосферном или повышенном давлении. Сечение канала, ортогональное оси экструзии, постоянно вдоль оси. Угол наклона винтовой линии к оси экструзии изменяется по высоте матрицы, однако на начальном и конечном участках он равен нулю.

В случае РКУП применяют исходные заготовки диаметром 15 мм, длиной 50 мм, при ВЭ используют исходные заготовки диаметром 16 мм, длиной 70 мм. Скорость деформации составляет $(0,6-3,0) \cdot 10^{-3}$ м/с при изменении температуры деформации от 80 до 200°C. Проводят измерения микротвердости H_{μ} и плотности образцов.

Деформирование полимера носит экстремальный характер. Значения определяются температурой и конфигурацией оснастки. Распределение микротвердости H_{μ} по сечению экструдантов неоднородно: наибольшие значения H_{μ} соответствуют периферийным участкам, минимальные — центру.

Фуллерены и нанотрубки в полимерных нанокompозитах

На основе углеродных наноструктур — фуллеренов — создан целый класс новых сверхтвердых материалов, в том числе синтетические материалы тверже алмаза. Фазовые переходы в конденсированных фуллеритах C_{60} и C_{70} при обработке высоким статическим давлением $p \approx 13$ ГПа и температурой до 1600°C приводят к образованию метастабильных сверхтвердых кристаллических и разупорядоченных полимерных структур (синтетические алмазы и алмазоподобные пленки, нанотрубки). Физической основой трехмерной полимеризации сверхтвердых углеродных фаз является формирование жестких пространственных каркасов. Многообразие вариантов упаковки молекул порождает многообразие физических свойств объемных полимеров. Например, сверхтвердые фазы со структурой 3D-полимеров и плотностью более 2500 кг/м³ устойчивы при нагреве на воздухе до $T \approx 700^\circ\text{C}$ и отличаются наибольшими значениями твердости и модуля упругости: синтетические наноалмазы и супертвердые фуллериты обладают микротвердостью 50–150 ГПа при модуле упругости соответственно 300–500 ГПа; ультратвердые фуллериты — микротвердостью 150–300 ГПа при модуле упругости 500–800 ГПа. Для сравнения: карбид кремния (SiC) имеет микротвердость 25 ГПа при модуле упругости 220 ГПа, а нитрид бора (BN) — соответственно 50 и 300 ГПа.

Это объясняет, почему наноструктурные углеродные материалы обладают механическими, тепловыми и электрическими свойствами, существенно отличающимися от традиционных графитовых, алмазных структур и углеродных волокон.

Нанотехнологию с использованием углеродных фуллероидных структур применяют для улучшения свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Фуллерены и нанотрубки используют в качестве активных модификаторов. Это позволяет достичь технически значимого эффекта при использовании микродоз углеродных наноматериалов. Фуллероиды «лечат» несовершен-

ную структуру полимера, устраняют рыхлости, улучшают морфологию матрицы, структуру границ раздела фаз.

Применение углеродных наномодификаторов позволяет улучшить морфологию полимерных матриц и структуру границ раздела фаз «армирующее волокно — полимерная матрица», где образуются высокоориентированные слои значительной толщины.

Общепризнано, что появление нанокompозитных материалов с наполнителями из наноглин на основе Al_2O_3 , позволяющими повысить модуль упругости и предел прочности при растяжении, а также деформационную теплостойкость, в дальнейшем приведет к замене применяемых в настоящее время технических термопластов нанокompозиционными модификациями полиолефинов. Нанокompозитные модификации таких усовершенствованных технических термопластов, в свою очередь, займут место металлов и стекол, применяемых сегодня во множестве областей. Хотя некоторый коммерческий успех получили конструкционные композитные материалы с наноглинами, успешное широкое применение нанокompозитов было обусловлено улучшением их электропроводных свойств. В росте объема применения нанокompозитных материалов лидирует автомобильная промышленность. Электропроводные нанополимеры стали основными композитными материалами для топливных трубопроводов, в которых они заменили традиционную сталь для предотвращения накопления статических зарядов. Компания *Hyperion Catalysis* заявила, что более чем 60% автомобилей, изготавливаемых сегодня в США, оборудованы ее продукцией, содержащей нанотрубки. Также были созданы электропроводные полимеры для покрытия внешних кузовных деталей. Существенным стало и улучшение барьерных свойств газовых мембран, достигаемое введением относительно небольшого количества наноглин. Это исключительное улучшение свойств мембран создало большой интерес к композитам с наноглинами, применяемым при производстве упаковочных материалов тары и упаковки для пищевых продуктов. Ожидается, что использование нанокompозитных материалов значительно продлит срок хранения многих пищевых продуктов за счет создания особых условий внутри упаковки. Это возможно за счет избирательной проницаемости для газов, запахов, пара, влаги и жиров либо обеспечения герметичности упаковки. Также разрабатываются нанокompозитные материалы с полимерной основой для применения в электронной технике, например в тонкопленочных конденсаторах интегральных схем, твердых полимерных электролитах и т. п.

Наномодификация перспективна и для придания полимерам тепло-, электропроводящих, радиопоглощающих, экранирующих от электромагнитного излучения и антифрикционных свойств. Разработано высокоэффективное молниезащитное покрытие для защиты углепластиковых конструкций планера самолета, выходящих на внешний контур в зоне смещающихся электрических разрядов большой мощности.

Наночастицы эффективно выполняют роль препятствий движению микротрещин, обеспечивая полимерным нанокompозитам повышенную живучесть.

Для нанокompозитов с полимерными матрицами высокие результаты получены на полистироле, модифицированном фуллереном C_{60} .

При получении нанокомпозитов с полимерной матрицей и фуллеренами в качестве упрочняющих частиц, так же как и других видов нанокомпозитов, чрезвычайно важно добиться равномерного распределения фуллеренов.

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств — высокой прочностью и модулем упругости, повышенной электро- и теплопроводностью. Благодаря этим свойствам композиционные материалы на их основе нашли широкое применение.

Для получения высококачественных нанокомпозитов необходимо модифицировать поверхность углеродных нанотрубок. Основными способами подготовки поверхности являются обработка плазмой, декорирование и обработка поверхностно-активными веществами.

После модификации поверхности углеродных нанотрубок формируют композиционный материал как смешиванием в растворе полимера с последующим удалением растворителя или смешиванием в расплаве полимера, так и в процессе полимеризации из мономеров в присутствии УНТ.

При добавлении нанотрубок в количестве 0,1–0,3% в полиэтилен модуль упругости и прочностные свойства резко возрастают. Такой же характер изменения упругости и прочности наблюдается практически у всех полимеров: полистирола, полиметилметакрилата, нейлона и др. (рис. 3.89).

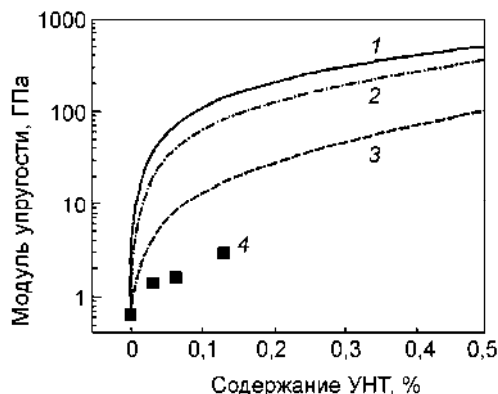


Рис. 3.89

Расчетные и экспериментальные данные зависимости модуля упругости от процентного содержания УНТ в композите на основе полиэтилена:

1 — для непрерывных углеродных одностенных нанотрубок; 2 — для одностенных УНТ с отношением длины к диаметру более 1000; 3 — для одностенных УНТ с отношением длины к диаметру более 100; 4 — экспериментальные данные для волокон диаметром 100 мкм.

Разработке новых нанокомпозиционных материалов с полимерной матрицей уделяется огромное внимание вследствие низкой плотности, высокой удельной прочности, а также низкой стоимости, что очень важно при массовом производстве.

Таким образом, наночастицы различного происхождения широко применяются в производстве композиционных материалов с полимерной матрицей. При этом разработанные композиты обладают свойствами, недостижимыми в обычных полимерных материалах.

3.6. Наноструктурные покрытия

3.6.1. Технологии нанесения нанопленок и нанопокровтий

Синтез наноструктур на поверхности твердофазных тел (матриц) обычно осуществляют следующими методами:

- молекулярно-лучевой эпитаксией;
- химическим или физическим осаждением из газовой фазы;
- технологией пленок Ленгмюра — Блоджетт;
- молекулярным наслаиванием.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) обеспечивает выращивание сверхтонких пленок осаждением молекулярного или атомного пучка испаряемого в глубоком вакууме вещества при соударении его частиц с поверхностью подложки, нагретой до требуемой температуры. Толщина образуемой пленки при выбранной температуре и концентрации испаряемого вещества определяется временем пропускания реагента. Для прекращения процесса выращивания пленки на пути пучка испаряемого материала устанавливают механическую заслонку. По существу МЛЭ представляет собой известный метод получения тонких пленок в процессах вакуумного испарения, но только реализуемый в условиях очень глубокого вакуума.

Методом МЛЭ были синтезированы структуры из монослоев арсенида галлия и алюминия для изделий электронной промышленности.

Тонкие пленки могут быть получены на основе CVD- и PVD-процессов (химического парофазного осаждения или физического парофазного осаждения), когда после термического или ионного испарения происходит осаждение вещества на подложку. При осаждении компонентов плазмы толщина пленки и размеры составляющих ее нанокластеров регулируются изменением давления газа и параметров разряда. Так, широко известные и необходимые в практике пленки нитрида и карбида титана получают путем ионоплазменного осаждения, что приводит к формированию нанокристаллической структуры пленок. Магнетронное распыление позволяет снизить температуру подложки на несколько сотен градусов.

Преимуществом технологии магнетронного распыления является незначительный нагрев подложки до 50–250°C. Это позволяет осаждать покрытия практически на любые материалы. Кроме того, данная технология позволяет наносить твердые и сверхтвердые наноструктурные покрытия с различным уровнем упругопластических характеристик. Твердость покрытия системы Ti–Si–B–N при магнетронном распылении возрастает с 20 до 40 ГПа.

Пленки Ленгмюра — Блоджетт формируются с помощью ПАВ на поверхности жидкости, обычно воды. В слой ПАВ могут вводиться нанокластеры, молекулы и комплексы металлов, после чего происходит их перенос на твердую подложку. Данный метод позволяет получать сверхрешетки и нанослои молекул и нанокластеров с заданным порядком чередования слоев.

Метод молекулярного наслаивания состоит в организации нанопленки методами химической сборки слоев вещества путем пространственного и вре-

менного разделения элементарных актов хемосорбции на поверхности подложки, например SiO_2 или Al_2O_3 . Вначале поверхность подложки модифицируется, например, группами OH или O, а затем проводится реакция хемосорбции с участием комплексов металлов.

Азотирование и гидрирование, а также обработка атомами бора и (или) титана поверхности твердых тел давно служат методами создания прочных тонких пленок на поверхности металлов, например железа, что находит многочисленные применения в практике.

Инженерия поверхности является одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся направлений современного материаловедения, обслуживающим различные области науки и техники — физику, химию, медицину, машиностроение, металлургию и т. д. В настоящее время развивается новая отрасль трибологии — нанотрибология, объединившая экспериментальное и теоретическое изучение трения, износа, смазки, химической активности и трибоэлектромагнетизма поверхности на наноструктурном уровне. Подобный комплексный подход полезен для решения важной задачи современного материаловедения — создания наноструктурированных металлических материалов, поверхность которых обладает одновременно смазочными и противокоррозионными свойствами.

Первыми покрытиями, освоенными в промышленных масштабах, были карбид и нитрид титана. К середине 1980-х гг. появились покрытия на основе $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, к началу 1990-х гг. — углеродные пленки, а к середине 1990-х гг. — алмазные и многослойные покрытия. Многокомпонентные наноструктурные покрытия обладают высокими физико-механическими свойствами. К наноматериалам относятся пленки с размером зерен менее 20 нм.

В наноструктурных материалах существенную роль играют поверхности границ зерен вследствие значительного увеличения их объемной доли. Это приводит к новым физическим явлениям и уникальным свойствам, присущим наномасштабу. Работы в области получения сверхтвердых ($H \geq 40$ ГПа) и ультратвердых ($H \geq 70$ ГПа) наноструктурных тонких пленок показали, что твердость материала практически может достигать твердости природного алмаза при условии получения материала, состоящего из нескольких фазовых компонентов с размером зерен до 5 нм и прочными энергиями связи на их границах.

Сухой износ пленок на порядок превосходит износостойкость быстрорежущих сталей и в 2–3 раза выше используемых в промышленности покрытий из нитрида титана.

Ультратвердые трех- и четырехкомпонентные тонкопленочные композиции типа Ti-B-N , Ti-Si-B , Ti-B-C-N , Ti-Al-Si-N помимо высокой твердости и износостойкости характеризуются высоким сопротивлением коррозии.

Тонкие многокомпонентные пленки наносятся либо за счет использования реактивной среды, либо различными методами физического распыления и осаждения.

Формирование в поверхностных слоях конструкционных и инструментальных материалов наноструктурных пленок повышает статическую и усталостную прочность деталей.

Особый интерес вызывают функционально-градиентные покрытия, состоящие из внутреннего твердого слоя, обеспечивающего низкое давление на поверхность со стороны трущейся пары, стойкость к истиранию и царапанию, и внешнего самосмазывающегося слоя, обеспечивающего низкий коэффициент трения. Самосмазывающиеся покрытия нашли широкое применение как в России, так и за рубежом в узлах трения различных космических аппаратов. Однако низкая стойкость к окислению на воздухе ограничивает применение таких материалов, как MoS_2 и MoSe_2 , для режущего и обрабатывающего инструмента. Для повышения коррозионной стойкости рекомендуют использовать осаждение твердых многофазных покрытий с низким коэффициентом трения на основе диборида титана TiB_2 и дисульфида молибдена MoS_2 . Такие покрытия имеют твердость 20 ГПа и коэффициент трения 0,05.

Чаще других полимеров для износостойких покрытий используются полиуретаны, пентапласт, политетрафторэтилен, полиамиды, эпоксидные композиции.

Хорошо противостоят абразивному износу, например, трубы, покрытые изнутри полиуретаном.

Покрытия на основе ненаполненных полиуретановых эластомеров по стойкости к абразивной эрозии превосходят ряд марок нержавеющей стали.

Одним из перспективных износостойких материалов является поливинилденфторид (ПВДФ). Он применяется как в качестве покрытий и футеровок элементов насосных агрегатов, так и для изготовления насосов для перекачивания агрессивных сред.

Одним из рациональных способов повышения износостойкости покрытий является модифицирование полимерных композиций неорганическими и минеральными наполнителями, например дисульфидом молибдена, тальком, аморфным бором, корундом, оксидом цинка, карбидом кремния и др.

Снижению износа покрытий способствует наполнение полимерных композиций стекловолокном, графитом, цементом, асбестом, маршаллитом, повышающими прочность, теплостойкость и другие характеристики полимеров.

Перспективно использование полимерного износостойкого покрытия на основе эпоксидной смолы и шламов — отходов предприятий черной металлургии с содержанием общего железа более 60%. Использование шламов расширяет сырьевую базу, удешевляет стоимость покрытия и повышает его физико-механические свойства в условиях воздействия коррозионно-эрозионных сред.

3.6.2. Стрoение и свойства наноструктурных покрытий

Наноструктурные покрытия обладают комплексом уникальных характеристик, обусловленных особенностями их структуры, высокой объемной доли границ раздела отдельных зерен, отсутствием внутризеренных дислокаций, присутствием межкристаллитных аморфных прослоек. Эти особенности позволили обеспечить рекордные значения физико-химических, механических и трибологических свойств.

Термическое напыление наноструктурных покрытий представляет собой перспективный подход, позволяющий использовать необычные механические

и физические свойства наноструктурных материалов (прочность, ударную вязкость и коррозионную стойкость). Число атомов на границе наноразмерного кристаллического зерна сравнимо с числом атомов внутри самого зерна. Из-за увеличения удельной площади границы количество примесей на единицу площади границы уменьшается по сравнению с крупнозернистым материалом того же состава при той же объемной концентрации примесей. Более чистая поверхность зерен обеспечивает более однородную коррозионную морфологию и более высокую коррозионную стойкость вдоль границ по сравнению с крупнозернистым кристаллическим материалом.

Исследования показали, что у наноструктурных покрытий с размером зерен менее 100 нм происходит резкое улучшение физических характеристик. Наноразмерные кристаллические зерна не только обладают высокой термической стабильностью, но и эффективно тормозят движение дислокаций, что придает покрытиям сверхвысокую прочность и высокую ударную вязкость. Кроме того, важным преимуществом покрытий с наноразмерной зернистой структурой является уменьшение остаточных напряжений, что позволило создать значительно более толстые покрытия (в отдельных случаях их толщина в четыре раза больше, чем у покрытий из обычных материалов). Термическое напыление при использовании высокоскоростных кислородсодержащих струй позволило получить разнообразные наноструктурные покрытия (никель, суперсплавы Ni и нержавеющей стали; $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$; WC/Co), которые обладают значительно большей микротвердостью, чем покрытия из обычных материалов, увеличение может составлять до 60%.

Потенциальное применение рассмотренных методов включает широкий спектр технологий — от термозащитных покрытий лопаток газовых турбин до износостойких деталей вращения.

По американским данным, прибыль от внедрения наноструктурных покрытий в промышленность США может составить несколько миллиардов долларов в год. Развитие этой технологии наверняка коснется таких крупных и важных отраслей, как аэрокосмическая промышленность (фирма *Boeing Corporation*), производство реактивных двигателей (фирма *General Electric*) и автомобильная промышленность (фирма *Ford*).

Нанесение на внутренние полости сопел жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) покрытий с низкой теплопроводностью улучшает их эксплуатационные характеристики.

Система «тугоплавкое покрытие — подложка» является многоуровневой. При сопряжении покрытия с подложкой различие их упругих характеристик и коэффициента термического расширения может приводить в процессе циклического нагружения к развитию сетки трещин в покрытиях. Процессом можно управлять, если подавить образование трещин нормального отрыва и инициировать развитие трещин сдвига по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений, в таком случае несущая способность конструкции во внешнем поле не снижается. По данным В. Е. Панина с сотрудниками (Томский университет), этого можно достичь при следующих условиях:

- тугоплавкое покрытие должно иметь нанокристаллическую структуру и высокую адгезию к подложке;
- толщина покрытия не должна превышать определенную критическую величину, чтобы характер распределения напряжений на интерфейсе оказывал определяющее влияние на развитие трещин сдвига в покрытии;
- на интерфейсе «покрытие — подложка» должно быть создано распределение напряжений типа шахматной доски;
- под интерфейсом теплозащитного покрытия должен быть сформирован наноструктурированный подслои с высокой релаксационной способностью и разветвленной поверхностью сопряжения с подложкой.

Эффективным способом направленного изменения структуры и состава покрытий может служить бомбардировка пучками ионов высокой энергии, синтезирующими покрытия с изменяющимся по глубине структурно-фазовым составом.

Осаждение покрытий проводилось на установке вакуумного напыления типа «Квант» с помощью магнетрона с мишенью из сплава Ti–Al или Si–Al, работающего от импульсов биполярного источника питания. Покрытия на основе SiAlN и TiAlN получали в реактивной среде смеси газов аргона и азота. В качестве подложек применялись образцы из листовой меди.

Наноструктурирование поверхностного слоя подложек проводилось путем:

1) бомбардировки ионами меди с помощью вакуумно-дугового ионного источника, встроенного в рабочую камеру установки напыления;

2) ультразвуковой ударной обработки с частотой и амплитудой колебания бойков инструмента соответственно 27 кГц и 20 мкм и статической силой прижима инструмента к поверхности образца 100 Н. В результате происходит сильная фрагментация зерен поверхностного слоя, которые разбиваются на блоки размером 50–200 нм с углом разориентировки до 10–15°.

Проведение испытаний двухуровневой системы «тугоплавкое покрытие — металлическая подложка» в условиях термоциклирования в интервале температур 20–1000°C со скоростью нагрева-охлаждения 20 град/с показало, что стойкость покрытий определяется распределением напряжений на интерфейсе. Покрытия из SiAlN при несколько меньшей твердости обладают более высокой термоциклической стойкостью.

Наноструктурирование поверхностного слоя методом ионной бомбардировки повышает термоциклическую стойкость тонкого (2 мкм) покрытия в 1,5–2 раза.

Наноструктурирование поверхностного слоя может также повышать усталостную прочность конструкционных сталей. Наиболее эффективным способом изменения состояния поверхностного слоя является его наноструктурирование методами ионной имплантации ионами Al^{3+} и N^{+} и ультразвуковой обработки. Толщина наноструктурированного слоя составляет 5–8 мкм. При имплантации ионов Al^{3+} и N^{+} микротвердость стали 1X15H4AM3-Ш возрастает с 4,4 до 5,6 ГПа и 4,8 ГПа соответственно. При ультразвуковой обработке стали 1X15H4AM3-Ш микротвердость поверхностного слоя повышается до 5,2 ГПа, а

стали 30ХГСН2А с 4,0 до 5,1 ГПа. Механические свойства при растяжении образцов исследуемых материалов с наноструктурированным поверхностным слоем приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10

**Механические свойства стали 1Х15Н4АМЗ-Ш
с наноструктурированным поверхностным слоем**

Обработка	Предел упругости, σ_0	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$	Предел текучести, σ_B	Остаточное удлине- ние, %
	МПа			
Стандартная (СТ)	300	350	1530	18
СТ + ионная имплантация AIB	300	400	1410	20
СТ + ионная имплантация азотом	420	450	1430	21
СТ + УФО	470	555	1520	17

Анализ приведенных данных показывает, что формирование наноструктурированного поверхностного слоя оказывает наиболее значительное влияние на предел упругости σ_0 и предел текучести $\sigma_{0,2}$ исследуемых материалов.

В условиях циклического нагружения формирование таких наноструктурированных слоев положительно сказывается на усталостных характеристиках исследуемых материалов. Усталостная прочность стали 1Х15Н4АМЗ-Ш при имплантации ионов AlB⁺ повышается с 700 до 880 МПа на базе 10^6 циклов.

Наноструктурированная поверхность слоя подавляет развитие пластической деформации на мезоуровне и повышает напряжение зарождения и развития трещин в поверхностных слоях высокопрочных сталей.

Защитные покрытия для металлообрабатывающего инструмента должны обладать сочетанием высокой твердости и износостойкости с высокой термической стабильностью и жаростойкостью. В работе МИСИС применяли наноструктурные покрытия на основе Me–N (металлы: Ti, Cr, Al; неметаллы: Si, B, C), которые осаждали путем магнетронного распыления многофазных мишеней в аргоне и газовых смесях аргона с азотом.

Установлено, что покрытия оптимального состава сохраняют твердость 30–40 ГПа, адгезионную прочность 40–50 Н после вакуумного отжига при 600–1000°C. Покрытия продемонстрировали стабильный коэффициент трения на уровне 0,75–0,85 и сравнительно низкую скорость износа в паре с оксидной керамикой при температурах 20–700°C.

3.6.3. Наноструктурные покрытия для машиностроения

Наноструктурные покрытия широко применяются в изделиях машиностроения. Благодаря высокой твердости и износостойкости в сочетании с теплостойкостью их применяют для режущих инструментов и деталей узлов трения. Многослойные наноструктурные покрытия Ti–B–C / Ti–Cr–C–N сочетают высокую износостойкость с коррозионной стойкостью. Их производство освоено в промышленных масштабах.

Работоспособность конструкций ограничивается изнашиванием поверхности толщиной в несколько десятых миллиметра. В этом случае экономически выгодным является восстановление изношенных поверхностей нанесением покрытий газотермическим способом. Износостойкие покрытия, упрочненные наноразмерными фазами, имеют ряд преимуществ. Они обеспечивают в 20 раз меньший износ контртела по сравнению с покрытиями, упрочненными микроразмерными фазами, минимальный износ материала покрытия при расстояниях между упрочняющими фазами покрытий меньшими, чем размер изнашивающих покрытие частиц. Коэффициент трения керметных покрытий с наноразмерными фазами WC на 20% меньше, чем у покрытий, упрочненных микроразмерными фазами WC.

По химическому составу наноструктурированные покрытия могут быть металлическими, керамическими, полимерными или металлополимерными, металлокерамико-полимерными.

По функциональным характеристикам различают износостойкие, антифрикционные, коррозионно-стойкие, жаростойкие покрытия.

Износостойкие покрытия. Для сопротивления абразивному и адгезионному изнашиванию покрытия должны обладать высокой твердостью H . Кроме того, они должны иметь низкий модуль упругости E и высокое упругое восстановление W , что особенно важно в условиях ударных абразивных воздействий. Для оценки износостойкости может использоваться соотношение H/E , характеризующее стойкость материала к упругой деформации разрушения. Покрытия должны обладать высоким сопротивлением пластической деформации.

Широкое распространение получили покрытия из нитрида титана TiN. Для формирования наноструктурного состояния в систему Ti–N вводят дополнительные элементы, например кремний и (или) бор. В результате размер кристаллитов уменьшается с сотен до единиц нанометров. Такой эффект связан с тем, что при осаждении покрытий Ti–Si–N и Ti–B–N формируются кристаллические фазы на основе TiN, TiB₂ или TiB, имеющие ограниченную растворимость третьего элемента (Si, B или N). Происходит сегрегация этих элементов по границам кристаллитов, торможение процесса рекристаллизации и формирование аморфной фазы.

На рисунке 3.90 приведены некоторые темнопольные изображения нанокompозитных пленок TiB₂ и TiB₂–TiN, из которых наглядно явствует наличие нанокристаллической структуры (размер кристаллитов составляет в основном менее 5–15 нм, причем особенно мелкие зерна характерны для пленок TiB₂–TiN, полученных распылением из мишеней эквимольного состава и имеющих наименьшую толщину). Наноструктурные покрытия Ti–Si–N имеют высокую твердость 30–45 ГПа и достаточно низкий модуль упругости 200–250 ГПа (рис. 3.91). Механические свойства их в большинстве случаев в значительной степени зависят от содержания кремния и при 5–10 ат.% Si достигают максимальных значений. Покрытия Ti–Si–N характеризуются высоким сопротивлением абразивному износу. Максимальная твердость достигается за счет формирования структуры, состоящей из нанокристаллитов твердой фазы, разделенных тонкими прослойками аморфной фазы.

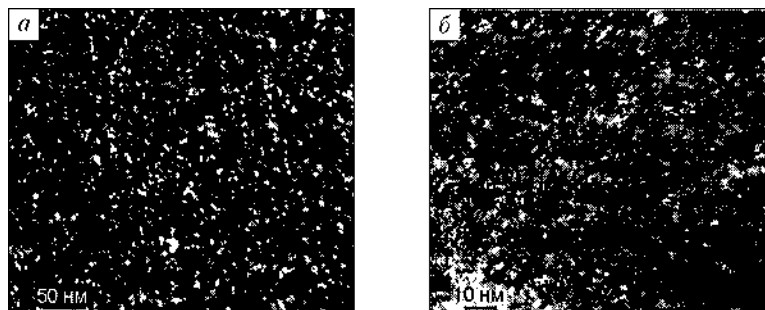


Рис. 3.90

Темнопольные электронно-микроскопические снимки:

a — пленка TiB₂; б — пленка TiB₂-TiN.

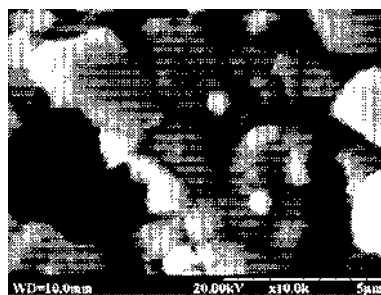


Рис. 3.91

Изображение участка поверхности образца со сверхтвердым нанокompозитным покрытием из Ti-Si-N, полученное с помощью растровой электронной микроскопии

Наноструктурные покрытия Ti-B-N характеризуются высокой твердостью (30–55 ГПа), устойчивостью к ударным воздействиям и абразивному износу.

Сверхвысокую твердость (около 70 ГПа) имеют покрытия состава Ti-Si-B-N. Особо хорошие результаты это покрытие показало при испытаниях режущего инструмента.

Добавка алюминия в боронитридные покрытия способствует получению ультрамелкозернистой структуры. Покрытия Ti-Al-B-N содержат кристаллиты размером 0,3–0,8 нм. Такие покрытия превосходят по износостойкости покрытия Ti-B-N, синтезированные путем электронно-лучевого испарения.

Введение углерода в покрытия Ti-B-C-N и Ti-Si-C-N способствует снижению коэффициента трения до значений 0,2–0,3, что объясняется положительным влиянием углерода, играющего роль твердой смазки.

Антифрикционные покрытия. Для деталей космических аппаратов используют наноструктурные покрытия типа «хамелеон». В процессе трения химический состав трибологических слоев на поверхности покрытий изменяется в зависимости от состава и температуры окружающей среды, поэтому покрытия и получили такое название. Твердые фазы WC, TiC, Al₂O₃ обеспечивают высокую износостойкость, а смазывающие фазы (C, WS₂, BN и др.) снижают коэффициент трения в контактной паре.

Наиболее часто в нанокompозитах, как и в слоистых покрытиях, в качестве смазывающей фазы используется дисульфид молибдена MoS_2 . Известны покрытия Ti-MoS_2 , TiN-MoS_2 , Ti-Si-N-MoS_2 , $\text{TiB}_2\text{-MoS}_2$ и др.

Селениды вольфрама характеризуются стабильно низким коэффициентом трения и высокой стойкостью к окислению при повышенной влажности воздуха.

Двухслойные покрытия WSe_x/TiC , $\text{WSe}_x/\text{Ti-C-N}$ и $\text{WSe}_x/\text{Ti-Si-N}$, в которых верхние слои состоят из нанокристаллических фаз WSe_x и W_3O , включенных в аморфную матрицу WSe_x , характеризуются стабильно низким коэффициентом трения как на воздухе (0,015–0,05), так и в воде (0,06–0,07).

Коррозионно-стойкие и жаростойкие покрытия. Коррозионная стойкость покрытий определяется их химическим составом, структурой и в меньшей степени зависит от размеров кристаллитов.

Исследования показали, что у наноструктурных покрытий с размером зерен менее 100 нм происходит резкое улучшение химических свойств. Число атомов на границе наноразмерного кристаллического зерна в наноструктурном покрытии сравнимо с числом атомов внутри самого зерна. Из-за увеличения удельной площади границы количество примесей на единицу площади границы в нанокристаллическом покрытии уменьшается по сравнению с микрокристаллическим материалом того же состава при той же объемной концентрации примесей. Более чистая поверхность зерен обеспечивает более однородную коррозионную морфологию и более высокую коррозионную стойкость вдоль границ нанокристаллического покрытия по сравнению с микрокристаллическим.

Покрытия Ti-Cr-B-N характеризуются более высокими положительными значениями потенциала свободной коррозии и скоростью коррозии, в 4 раза меньшей, чем в покрытиях Ti-B-N . При увеличении содержания хрома в покрытиях Ti-Cr-B-N коррозионная стойкость увеличивается.

Перспективным коррозионно-стойким материалом является диборид хрома. Покрытия на основе CrB_2 обладают высоким сопротивлением износу в условиях воздействия коррозионных сред. Наноструктурные покрытия в системе Cr-B-N , состоящие из кристаллитов CrB_2 и аморфных областей на основе нитрида бора, обладают высокой коррозионной стойкостью в сочетании с износостойкостью.

Термическая стабильность и жаростойкость определяют долговечность покрытий, работающих при высоких температурах. В отличие от микрокристаллических покрытий, твердость наноструктурных не снижается вплоть до 1000°C . При этом в диапазоне температур от 20 до 1000°C покрытия имеют стабильную структуру со средним размером кристаллитов 2–5 нм. Аморфные межзеренные прослойки препятствуют процессу их рекристаллизации. Высокотемпературный отжиг ($800\text{--}900^\circ\text{C}$) покрытий Al-Ti-Si-N и W-Si-N способствует увеличению их твердости.

Твердость покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-N при нагреве до 1000°C сохраняется на уровне 25–30 ГПа.

Жаростойкость покрытий возрастает при введении в их состав элементов, образующих на поверхности защитные оксидные слои (Al, Cr, Si).

Исследование устойчивости наноструктур при высокотемпературном отпуске пленок Ti–Si–N и Ti–Al–Si–N показало, что температура рекристаллизации увеличивается с 850°C при размере нанокристаллов $d \geq 5$ нм до 1150°C при $d \leq 3$ нм, что связывалось со стабилизацией границ раздела в результате сегрегации. Пленки Ti–Si–N также обладают повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению по сравнению с TiC и TiN. Известно положительное влияние Al на устойчивость покрытий к высокотемпературному окислению. При низких температурах отпуска благодаря присутствию алюминия кислород растворяется в ГЦК-решетке $(\text{Ti, Al})_{1-x}(\text{C, N})_x$. При более высоких температурах Al диффундирует к поверхности покрытия, что приводит к образованию защитного слоя Al_2O_3 , препятствующего дальнейшему окислению.

Структура нанопокровов Al–Ti–B–N состоит из кристаллических и аморфных участков размером в несколько ангстрем. ПЭМ ВР-фотографии позволяют идентифицировать отдельные фазы нанокристаллических размеров в составе анализируемых покрытий.

Сравнительные данные по коррозионно-электрохимическому поведению компактных материалов и аналогичных по составу тонких пленок со средним размером кристаллитов 2–5 нм указывают на существенное понижение скорости коррозии пленок (до ≈ 1000 раз), что связано с их наноструктурным состоянием. Кроме того, коррозия пленок на основе TiC–Fe–S–Mo имеет ярко выраженный селективный характер. Преимущественное растворение менее стойкого компонента, прежде всего железа, приводило к обогащению поверхности кремнием и образованию защитной пленки SiO_2 . К общим рекомендациям можно отнести увеличение толщины покрытий, уменьшение шероховатости поверхности, получение плотной структуры с отсутствием пор и микроотверстий.

Перспективным коррозионно-стойким материалом является диборид хрома. Покрытия на основе CrB_2 обладают высоким сопротивлением износу в условиях воздействия коррозионных сред. Наноструктурные покрытия в системе Cr–B–N, состоящие из кристаллитов CrB_2 и аморфных областей на основе нитрида бора, обладают высокой коррозионной стойкостью в сочетании с износостойкостью.

Композитные наноструктурные полимерные покрытия

Твердофазными механохимическими методами получены новые материалы: металл-фторполимерные и металл-керамика-фторполимерные композиты, обладающие высокой электропроводностью, устойчивостью к электроэрозии, низким коэффициентом трения и устойчивостью к механическому истирающему воздействию. При механохимической обработке смесей порошков несмешивающихся металлов — вольфрама и меди с добавкой политетрафторэтилена (до 1 мас.%) — обнаружено образование композитных частиц размером 30–60 нм. Добавки политетрафторэтилена улучшают прессуемость материала, увеличивая плотность спрессованных заготовок. Коэффициент трения композитного покрытия W–Cu–ПТФЭ близок к коэффициенту трения массивного фторопласта. Механическая обработка в присутствии политетрафторэтилена композитов WC–Cu, TiB_2 –Cu и $(\text{TiB}_2\text{--Cu})\text{--W}$, керамические частицы в которых

получены твердофазными реакциями, позволяет получать эрозионно стойкие материалы с низким коэффициентом трения.

Таким методом можно получать токопроводящие покрытия (Cu + ПТФЭ) с низким коэффициентом сухого трения. Их используют в различных системах скользящего токосъема, например в троллейбусных токосъемных вставках с медь-полимерным покрытием.

Эффективным способом повышения физико-механических характеристик покрытий на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является использование в качестве наполнителя ультрадисперсных порошков Al_2O_3 и ZrO_2 , полученных методом плазмохимического синтеза, а также углеродного нановолокна. Модифицирование СВМПЭ ультрадисперсными порошками оксидов алюминия и циркония, прошедшими предварительную обработку методами порошковой металлургии, обеспечивает повышение в несколько раз адгезионной прочности, износостойкости, исключает термоусадку.

Небольшие добавки (в количестве 0,25–0,5 мас.%) нанодисперсных порошков металлов в комбинированный наполнитель для шинных резин на основе каучуков общего назначения улучшают их физико-механические и эксплуатационные свойства: условную прочность, сопротивление раздиру и прочность связи резины с металлокордом. Нанокристаллические порошки металлов получают методом испарения — конденсации, включающим расплавление и испарение металла, конденсацию пара в среде инертного газа и накопление образовавшегося порошка в холодной части объема аппарата.

3.6.4. Наноструктурные покрытия для медицины

Разработка и синтез наноструктурных тонких пленок для биомедицины являются одними из приоритетных задач. К наиболее перспективным изделиям в первую очередь относятся бактериостатические имплантаты с покрытиями (зонды, катетеры, дренажные трубки), медицинские инструменты с бактериостатическими покрытиями, медицинские контактные линзы, полимерные медицинские изделия с покрытиями (зонды для питания, искусственного дыхания, диагностики и т. д.). Биоматериалы должны обладать хорошими физическими, химическими и биологическими свойствами: высокой адгезией покрытия к подложке, высокими механическими характеристиками, упругостью, химической стойкостью, антибактериальной активностью, биосовместимостью и отсутствием токсичности. Биоматериалы, катетеры, имплантаты и тому подобное не должны оказывать токсичного воздействия на окружающие клетки и вызывать отторжение или аллергическую реакцию. Поверхность имплантируемых материалов должна обеспечивать хорошую адгезию с клетками, гарантируя крепкое сцепление имплантата и живых тканей. При этом свойства биоматериалов не должны изменяться в процессе их стерилизации любым из известных методов (химическая, ультрафиолетовая или радиационная стерилизация).

Новые углеродные пленочные материалы являются диффузионным барьером для биологических сред; обладают высокой адгезией к материалу основы и обеспечивают стойкость основы (металлов, сплавов) к агрессивным биологическим средам.

Углеродные пленки являются перспективными материалами для медицины. Из них могут быть изготовлены зонды для искусственного питания и дыхания, урологические катетеры, дренажные трубки для длительной службы внутри человеческого тела, искусственные органы и их компоненты и др. Углеродные пленки могут быть либо однофазными (алмаз, графит, карбин, фуллерен), либо многофазными, а также однослойными и многослойными. Взаимодействие покрытия с окружающей биосредой зависит от характеристик поверхности, таких как химический состав, структура и полярность пленки. Варьируя методы и условия формирования углеродсодержащих пленок, можно в широких пределах изменять свойства поверхности изделий.

3.7. Сверхтвердые покрытия из нанокompозитов

Сверхтвердые нанокompозиционные покрытия имеют большие потенциальные возможности для улучшения характеристик различных рабочих поверхностей (например, в режущем инструменте) и являются бурно развивающейся областью инженерии поверхности. Обычно сверхтвердыми считаются материалы, имеющие микротвердость в диапазоне между 40 и 80 ГПа. Большинство наноструктурных покрытий различного назначения имеют микротвердость ближе к нижней границе, в интервале 35–40 ГПа. Покрытия с твердостью выше 80 ГПа классифицируются как ультратвердые.

Наноструктурные покрытия не являются просто поликристаллическими покрытиями с уменьшенным размером зерен. Свойства наноструктурных покрытий радикально отличаются от свойств микрокристаллических покрытий такого же состава. Межзеренные и межфазные границы кристаллической структуры являются двумерными (или плоскими) дефектами этой структуры с высокой плотностью границ. Именно высокая плотность границ трансформирует микрокристаллическую структуру в новый тип структуры — наноструктуру. Наноструктурные покрытия, в противовес крупнозернистым поликристаллическим, имеющим средний размер зерен более 1 мкм, могут быть определены как покрытия, имеющие более высокую плотность границ. Чтобы получить наноструктурное состояние, размерность структурных элементов (т. е. средний диаметр зерен, толщина слоев и т. п.) должна находиться в наномасштабном диапазоне (менее 100 нм).

Межфазные границы являются естественными элементами структуры в многофазных нанокompозиционных покрытиях. Нанокристаллические структуры могут быть представлены как смесь двух структурных компонентов: нанозерен с кристаллической решеткой и межкристаллитных границ. Ширина границ зерен в нанокристаллических материалах находится обычно в пределах от 0,5 до 1,2 нм. Средняя атомная плотность границ ниже, чем в атомной решетке. Атомы в границах, расположение которых варьируется от особо плотного до расположения с широкими интервалами между ними, обуславливают широкие пределы межатомного пространства. Средняя плотность границ может составлять 70–80% атомной плотности кристаллической решетки. Свойства зерен отличаются от свойств границ, поэтому нанокристаллические покрытия

можно рассматривать как двухкомпонентные структуры, т. е. смеси нанокристаллов и границ зерен. Уменьшение размеров зерна приводит к увеличению объемной доли атомов, размещенных в границах. Было обнаружено, что объемная доля атомов в границах составляет приблизительно 87,5% для материалов с размером зерен 2 нм, приблизительно 50% — для зерен размером 3 нм, приблизительно 44% — для зерен размером 5 нм, приблизительно 30% — для зерен размером 10 нм и только приблизительно 30% — для зерен размером 100 нм.

С уменьшением размера зерен межатомные расстояния в нанозернах увеличиваются и, как следствие, плотность нанозерен уменьшается. Было экспериментально показано, что расширение кристаллической решетки осуществляется главным образом вблизи границ зерен.

Итак, главными особенностями наноструктурных покрытий можно считать следующие:

- зерна/слои ограничиваются размерами 100 нм, по крайней мере в одном направлении;
- существенная часть атомов сосредоточена в межфазных границах и тройных сочленениях зерен.

Супертвердые наноструктурные композиционные (или нанокмпозиционные) покрытия могут быть в общем классифицированы по размерности структурных элементов. Если структурный элемент состоит из чередующихся слоев двух различных материалов в пределах наномасштабной толщины, покрытие называется нанослоистым. Если структурные элементы представляют собой нанозерна различных фаз, покрытие называется нанокристаллическим композиционным покрытием. Общим для обоих типов является термин «наноструктурное композиционное покрытие».

Имеется несколько подходов для объяснения эффекта сверхтвердости в нанослойных композиционных покрытиях, а именно: распределение деформаций внутри нанослоев; различие модуля упругости нанослоев; несоответствие решеток нанослоев и т. п. Нанослойные композиционные покрытия обладают высокой твердостью, так как чередующиеся поля напряжений в нанослоях являются барьерами для любого движения дислокаций.

Нанослойное композиционное покрытие может быть нанесено любым методом, при котором структура формируется посредством выстраивания атома за атомом (atom-by-atom) с относительно низкой скоростью нанесения. Для нанесения нанослойных композиционных покрытий требуется очень сложное оборудование, имеющее низкую производительность. Например, типичная скорость наращивания покрытия составляет ≈ 1 мкм/ч, поэтому синтез нанослойных композиционных покрытий — длительный процесс: нанесение нескольких микронов покрытия занимает несколько часов.

Более удобными для практического использования являются аморфно-нанокристаллические композиционные покрытия. Аморфно-нанокристаллическое композиционное покрытие (рис. 3.92) представляет собой кристаллы наноразмеров, внедренные в аморфную матрицу, которая выглядит как границы зе-

рен, наподобие ферритной или цементитной сетки в сталях. Объемная доля нанозерен сравнима с долей границ.

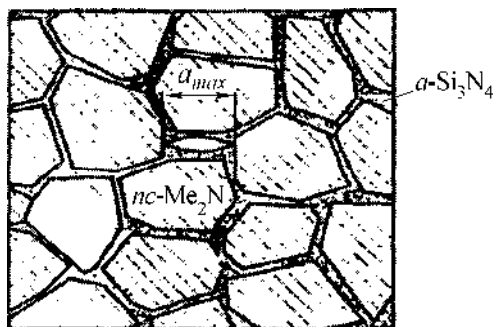


Рис. 3.92

Схема нанокристаллического композиционного покрытия на примере нанозерен Me_2N , внедренных в твердую аморфную матрицу Si_3N_4 :

nc — нанокристаллическое покрытие; *a* — аморфное покрытие; a_{max} — длина нанотрещины.

Нанокристаллические композиционные покрытия могут быть классифицированы следующим образом:

– нанокристаллы твердых материалов, внедренные в аморфную матрицу изначально твердых материалов, таких как Si_3N_4 , AlN , алмазоподобный углерод и др.;

– нанокристаллы твердых материалов, внедренные в аморфную матрицу относительно мягких металлов, таких как Ni , Cu , V и др.

Различие между сверхтвердыми нанокристаллическими композиционными покрытиями с твердой аморфной матрицей и аналогичными покрытиями, но с мягкой матрицей состоит в том, что первые являются хрупкими, а вторые обладают более высокой вязкостью.

Стандартное отношение Холла — Петча, примененное к твердости, показывает, что твердость поликристаллического материала увеличивается, когда уменьшается диаметр зерен:

$$H = H_0 + k/d^{1/2},$$

где d — средний размер зерен; H — твердость; H_0 — твердость монокристалла, когда $d \rightarrow \infty$; k — константа интенсивности Холла — Петча.

Эта зависимость первоначально была получена для обычной крупнозернистой поликристаллической мягкой стали, технического чистого железа с размерами зерен больше 1 мкм. Экстраполяция этого отношения на наноматериалы должна показать гораздо большую твердость по сравнению с обычными крупнозернистыми материалами аналогичного состава, однако релаксационные процессы на границах зерен могут уменьшить твердость и, главное, при наноразмерах зерен отношение Холла — Петча уже не работает, так как упрочнение по Холлу — Петчу обусловлено известными механизмами размножения и распространения дислокаций, но если размер зерен меньше определенного значения, они свободны от дислокаций.

Для зерен с размерами меньше критического значения должно происходить «смягчение» материала из-за действия нового деформационного механизма, т. е. происходит инверсия отношения Холла — Петча.

Главным принципом, на котором базируется получение супертвердости в наноструктурных покрытиях, является создание структуры с нанозернами, свободными от дислокаций, или с небольшим их количеством, и этот фактор более важен, чем величина межатомных связей в кристаллической решетке. Источники размножения дислокаций не могут действовать в нанозернах с размерами < 10 нм; нанозерна с размерами < 10 нм свободны от дислокаций; имеющиеся дислокации не являются стабильными и выталкиваются, например, в аморфную матрицу и исчезают, т. е. дислокации не могут проходить через аморфную скрепляющую матрицу, а сама аморфная матрица легче приспосабливается к несоответствиям кристаллических решеток случайно ориентированных нанокристаллитов. В таких покрытиях распространение нанотрещины в аморфной матрице ограничивается 2–4 нм, что является максимальным расстоянием между соседними нанокристаллами (см. рис. 3.92). Именно поэтому аморфная матрица должна быть в виде тонкой прослойки между нанозернами. Это один из эффектов, обуславливающих супертвердость композитов.

Таким образом, нанокристаллические композиционные покрытия имеют некоторые преимущества по сравнению с нанослойными покрытиями. Нанокристаллическое композиционное покрытие имеет значительно более изотропную структуру, чем нанослойное. Нанесение нанокристаллического покрытия менее трудоемкое, кроме того, их легче создать для подложек сложной конфигурации.

Основные данные о нанокристаллических композиционных покрытиях приведены в таблице 3.11. Обращает на себя внимание композиционное покрытие $nc\text{-TiN}/nc\text{-TiSi}_2/a\text{-TiSi}_2$, микротвердость которого выходит за границы диапазона супертвердых материалов и переходит в разряд ультратвердых.

Таблица 3.11

Нанокристаллические композиционные покрытия

Состав покрытия	Микротвердость, ГПа	Размер зерна, нм	Толщина покрытия, мкм
$nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (16–20 ат.% Si_3N_4)	≈ 50	9	≈ 2
$nc\text{-TiN}/a\text{-SiN}_x$ (4–6 ат.% Si) ($0 < x < 1,3$)	38–47	≈ 20	1,2–8
$nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4/a\text{-TiSi}_2$ (5 ат.% Si)	80	10–11	3–11
$nc\text{-TiN}/nc\text{-TiSi}_2/a\text{-TiSi}_2$ (17 ат.% Si)	90–105	≈ 3	3–11
$nc\text{-W}_2\text{N}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (7 ат.% Si)	≈ 52	3–4	2–4
$nc\text{-VN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$	≈ 45	—	—
$nc\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x = 0,562$)	≈ 47	18–30	$\approx 2,5$
$nc\text{-Mo}_2\text{C}(a\text{-C} + a\text{-Mo}_2\text{C})$	≈ 53	≈ 48	2
$nc\text{-TiC}/a\text{-C:H}$	≈ 35	≈ 5	$\approx 1,5\text{--}2$

Состав покрытия	Микро- твердость, ГПа	Размер зерна, нм	Толщина покрытия, мкм
TiC–TiB ₂	≈71	1–2,5	—
<i>nc</i> -TiN/ <i>a</i> -WN ₂	≈60	10–20	3,5
<i>nc</i> -TiN/ <i>a</i> -MoN ₂	≈45	—	—
<i>nc</i> -ZrN/ <i>a</i> -Ni (4 ат.% Ni)	≈57	5–14	3–5
<i>nc</i> -CrN/ <i>a</i> -Ni	≈37	—	≈3
<i>nc</i> -ZrN/ <i>a</i> -Cu (1–2 ат.% Cu)	≈54	≈38	2,5
<i>nc</i> -CrN/ <i>a</i> -Cu (≈1 ат.% Cu)	≈35	70–90	—
<i>nc</i> -AlN/ <i>a</i> -Cu (≈8 ат.% Cu)	≈48	≈9,5	3
<i>nc</i> -ZrN/ <i>a</i> -Y	≈45	≈20	3
<i>nc</i> -W ₃ C/ <i>nc</i> -carbynes	≈40	50–100	2–300
<i>nc</i> -carbynes	—	5–50	> 300

Обозначения: *nc* — нанокристаллическое покрытие; *a* — аморфное.

Супертвердое покрытие *nc*-W₃C/*nc*-carbynes не следует общей схеме формирования покрытий, таких как *nc*-MeN/твердая фаза или *nc*-MeN/мягкая фаза. Carbynes (карбины) — это углеродные соединения, представляющие собой маломерные цепеподобные структуры. Особенность такого покрытия заключается в том, что оно достигает своего порога супертвердости при относительно больших размерах нанокристаллов, примерно в 70 нм. Кроме того, при относительно больших зернах (более 10 нм) покрытие имеет низкие внутренние напряжения (0,5–1 ГПа).

Не исчерпаны возможности традиционных однофазных покрытий, состоящих из одной фазы, таких как алмаз, карбид бора, кубический нитрид бора, карбид кремния, которые твердые сами по себе, но имеют дальнейшие перспективы применения при синтезе этих материалов с формированием наноструктуры. Эти покрытия могут существовать в монокристаллической, микрокристаллической, нанокристаллической и аморфной формах. Некоторые характеристики наиболее известных супертвердых нанокристаллических однофазных покрытий приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Нанокристаллические однофазные покрытия

Тип покрытия	Микротвердость, ГПа	Размер зерна, нм	Толщина покрытия, мкм
<i>nc</i> -алмаз	50	75	0,6–1,5
<i>nc</i> -алмаз	62	2–700	0,5–3,0
B ₄ C	≈35	100–300	—
<i>c</i> -BN	≈43	5–100	—
β-C ₃ N ₄	40–60	3–100	—
β-SiC	≈50	20	—

Наиболее интересно покрытие из β - C_3N_4 — одна из гипотетических форм нитрида углерода, с ожидаемой исключительно высокой твердостью (40–60 ГПа).

Методами нанесения нанокристаллических покрытий являются методы физического осаждения из пара, включая магнетронное распыление, осаждение с помощью тлеющего разряда, а также методы химического осаждения из газовой фазы, включая низкотемпературное химическое осаждение из газа и плазмохимическое осаждение.

Список литературы

1. *Алехин, В. П.* Новая нанотехнология поверхностной упрочняющей обработки инструментальных сталей // Деформация и разрушение материалов : сб. статей по материалам междунар. конф. — М., 2006. — С. 197–200.
2. *Барбенцов, В. Д.* Консолидация нанопорошков методом газовой экстракции / В. Д. Барбенцов, М. И. Алымов, С. С. Белов // Нанотехника. — 2006. — № 4. — С. 57–64.
3. *Белошенко, В. А.* Твердофазная экструзия полимеров / В. А. Белошенко, Я. Е. Бейгельзимер, В. Н. Варюхин. — Киев : Наукова думка, 2008. — 207 с.
4. Бериллий. Наука и технология : сб. науч. трудов : пер. с англ. — М. : Металлургия, 1984. — 624 с.
5. *Бернштейн, М. Л.* Термомеханическая обработка стали / М. Л. Бернштейн, В. А. Займовский, Л. М. Капуткина. — М. : Металлургия, 1983.
6. *Валиев, Р. З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : Логос, 2000. — 272 с.
7. *Валиев, Р. З.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : Академкнига, 2007. — 398 с.
8. *Верещагин, А. Л.* Детонационные наноалмазы / А. Л. Верещагин, Г. С. Юрьев // Техника машиностроения. — 2003. — № 1 (41). — С. 52–58.
9. *Генералов, М. Б.* Криохимическая нанотехнология. — М. : Академкнига, 2006. — 325 с.
10. *Голованенко, С. А.* Двухфазные низколегированные стали / С. А. Голованенко, Н. М. Фонштейн. — М. : Металлургия, 1986. — 207 с.
11. Получение, структура и механические свойства объемных наноструктурных композиционных материалов для медицины и техники / Ю. Р. Колобов, Г. П. Грабовецкая, Е. Ф. Дударев [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2004. — № 4. — С. 57–63.
12. *Корсаков, В. Г.* Физика и химия — в нанотехнологиях / В. Г. Корсаков, А. Г. Сырков, Л. П. Велютин. — СПб. : РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)). 2002. — 64 с.
13. *Ларин, В. К.* Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано)порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения / В. К. Ларин, В. М. Кондаков, Е. Н. Малый // Известия вузов. Цветная металлургия. — 2003. — № 5. — С. 59–64.

14. Мулюков, Р. Р. Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 7–8. — С. 38–52.
15. Назаренко, О. Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск : Изд-во ТГУ, 2005. — 148 с.
16. Повышение качества поверхности и плакирования металлов: справочное издание : пер. с нем. — М. : Металлургия, 1984. — 368 с.
17. Ушаков, И. В. Управление механическими свойствами консолидированных аморфно-кристаллических материалов короткоимпульсным лазерным излучением // Деформация и разрушение материалов. — М. : ИМЕТ РАН, 2007. — С. 341–343.
18. Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия : пер. с англ. / М. Хокинг, В. Васантасари, П. Сидки. — М. : Мир, 2000. — 518 с.
19. Petzold, J. Applications of nanocrystalline softmagnetic materials for modern electronic devices // Scripta Materialia. — 2003. — Vol. 48. — P. 895–901.
20. Investigations and Application of Severe Plastic Deformation / V. V. Stolyarov, V. V. Latysh, R. Z. Valiev [et al.] ; ed. T. C. Lowe, R. Z. Valiev // NATO Science Series. — 2000. — Vol. 3/80. — P. 367–372.
21. Одноосное компактирование нанопорошков на магнитно-импульсном прессе / А. А. Боков, Г. Ш. Болтачев, Н. Б. Волков [и др.] // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83, вып. 10. — С. 68–77.
22. Судзуки, К. Аморфные металлы : пер. с яп. / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото ; под. ред. Ц. Масумото. — М. : Металлургия, 1987. — 328 с.
23. Носкова, Н. И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы / Н. И. Носкова, Р. Р. Милуков. — Екатеринбург : УрО РАН, 2003. — 279 с.
24. Бриджмен, П. У. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства. — М. : Либроком, 2010. — 446 с.
25. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : Логос, 2000. — 272 с.
26. Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure / M. F. Imayev, R. R. Daminov, M. Reissner [et al.] // Physica C. — 2007. — Vol. 467. — P. 14–26.
27. Маркушев, М. В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов // Письма о материалах. — 2011. — Т. 1. — С. 36–42.

Глава 4

КОНСТРУКЦИОННЫЕ ОБЪЕМНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

4.1. Особенности свойств объемных наноструктурных материалов

Основным назначением конструкционных материалов является необходимость выдерживать механическую нагрузку в течение заданного времени при определенных условиях эксплуатации. При этом желательно, чтобы конструкционные материалы обеспечивали минимизацию массы конструкции, ее функциональность и экономичность.

Основными характеристиками конструкционных материалов являются: модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений для острых концентраторов и трещин K_{Ic}). В отличие от модуля Юнга, который мало зависит от структуры материала, все остальные характеристики структурочувствительны, т. е. могут управляться посредством целенаправленного изменения структуры, в частности изменением номенклатуры и концентрации структурных дефектов, размером зерен, ячеек и других субструктурных единиц.

Обобщенная зависимость прочностных показателей от концентрации структурных дефектов была представлена на рисунке 3.2. Очевидно, что для улучшения физико-механических характеристик можно использовать обе восходящие ветви этой зависимости.

Однако повышение предела текучести и прочности обычно приводит к охрупчиванию материала, т. е. к снижению K_{Ic} или деформации до разрушения. Поэтому основная задача материаловедения — обеспечение одновременно высоких характеристик прочности и трещиностойкости.

Микроструктура объемных материалов определяет их уникальные свойства. Размеры кристаллических решеток и температура плавления наноматериалов отличаются от соответствующих характеристик в материалах с обычной структурой. С уменьшением размера частиц происходит уменьшение параметров решеток металлов. При уменьшении диаметра частиц алюминия от 20 до 6 нм период решетки становится меньше на 1,5%. Зависимость физических, механических и химических свойств наночастиц от их размера называют *размерным эффектом*.

Наноструктурные металлы и сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью. Обычные углеродистые стали в наноструктурном состоянии имеют более высокие коррозионные свойства, чем специальные нержавеющие стали.

Наноструктурный нитинол демонстрирует исключительную сверхупругость и эффект памяти формы; в нанокompозите Cu–Al₂O₃ наблюдается

сочетание высокой термостабильности и электропроводимости; наноструктурные магнитотвердые сплавы (систем Fe–Nb–B, Co–Pt и др.) демонстрируют рекордные магнитные гистерезисные свойства, а магнитомягкие наноматериалы проявляют очень низкую магнитную проницаемость.

4.1.1. Физические свойства

Известно, что многие физические свойства вещества, например его окраска, тепло- и электропроводность, температура плавления, зависят от размера частиц. Например, температура плавления наночастиц золота размером 5 нм оказывается на 250° ниже, чем у обычного золота (рис. 4.1). Зависимость температуры плавления от размера объясняется тем, что атомы внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса.

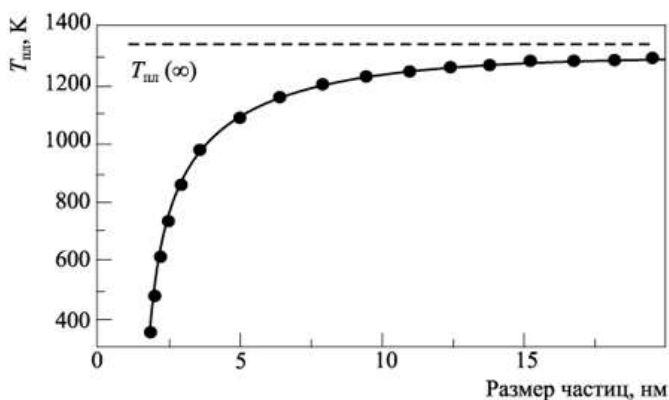


Рис. 4.1

Зависимость температуры плавления золота от размера частиц. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная кривая рассчитана по уравнению Гиббса — Томсона

По мере увеличения размера наночастиц золота температура плавления возрастает и достигает значения 1337 К, характерного для обычного материала (который по-другому называют объемной фазой, или макрофазой). При переходе от микрокристаллов к нанокристаллам происходит увеличение амплитуды колебаний атомов.

Стекло приобретает окраску, если содержит частицы, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, т. е. имеют наноразмер. Так, например, окраска стекла «золотой рубин» или коллоидного раствора золота вызвана не одной наночастицей золота, а их ансамблем, т. е. большим количеством частиц, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Именно этим и объясняется яркая окраска средневековых витражей, в составе которых находятся различной величины наночастицы металлов или их оксидов.

Электропроводность материала определяется длиной свободного пробега — расстоянием, которое проходит электрон между двумя соударениями с атомами. Оно также измеряется в нанометрах. Если размер наночастицы метал-

ла оказывается меньше этого расстояния, то у материала следует ожидать появления особых электрических свойств, не характерных для обычного металла.

Большое количество атомов на границах зерен наноструктур оказывает существенное влияние на фононный спектр и связанные с ним такие термические свойства, как теплоемкость, коэффициент линейного расширения, температура плавления, теплопроводность.

В наноматериалах за счет образования деформационных дефектов наблюдается рост теплоемкости по сравнению с крупнокристаллическим состоянием (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Значения теплоемкости для материалов в различных состояниях

Материал	Нанокристаллическое состояние			Аморфное состояние	Крупнокристаллическое состояние	T, К
	метод получения	d, нм	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	c_p , Дж/(моль · К)	
Pd	Метод Глейтера	6	37,0 (48,0)*	27,0	25,0	250
Cu	То же	8	26,0 (8,3)	—	24,0	250
Ru	Измельчение	15	28,0 (21,7)	—	23,0	250
Ni _{0,8} P _{0,2}	Кристаллизация	6	23,4 (0,9)	23,4	23,2	250
Sc	То же	10	24,5(1,7)	24,7	24,1	245

Примечание. * В скобках приведено отношение разности теплоемкостей нанокристаллического и крупнокристаллического образцов к теплоемкости крупнокристаллического образца, выраженное в процентах.

Теплоемкость наноструктур значительно выше теплоемкости обычных кристаллических материалов. На рост теплоемкости наноструктур наибольшее влияние оказывает появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное поверхностью кластеров и межфазными границами в наноструктурах (см. рис. 4.1).

Переход к наноструктурному состоянию позволяет повысить экономичность трансформаторов, электродвигателей, генераторов и сильных постоянных магнитов.

Наличие повышенной плотности дефектов и межфазных границ, а также увеличение теплоемкости способствуют увеличению коэффициентов термического расширения для наноструктур.

Коэффициент термического расширения связан с теплоемкостью соотношением Грюнайзена:

$$\alpha = A c_V,$$

где $A = \theta_D V \frac{d\theta_D}{dP}$; θ_D — температура Дебая; V — объем тела; P — давление.

Сравнение других физических свойств наноматериалов показывает, что они существенно отличаются от свойств крупнокристаллических материалов (табл. 4.2).

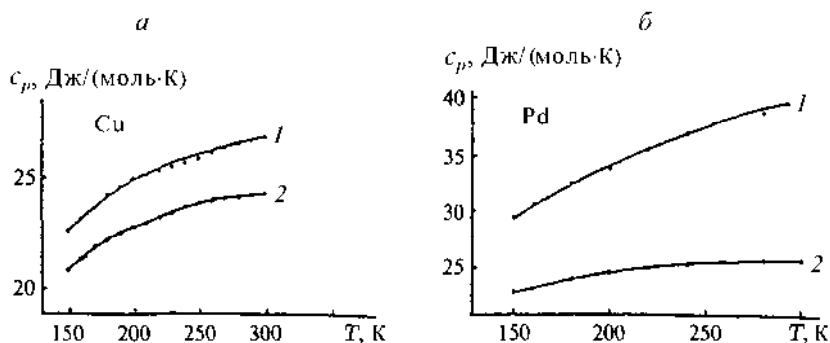


Рис. 4.2

Температурная зависимость теплоемкости меди (а) и палладия (б) для наноструктурного (1) и обычного кристаллического материала (2)

Таблица 4.2

Физические свойства металлов в наноструктурном (НС) и крупнокристаллическом (КК) состояниях

Свойства	Материал	Значение	
		НС	КК
Температура Кюри, К	Никель	595	631
Намагниченность насыщения, А · м ² /кг	Никель	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Железо	240*	467
Коэффициент диффузии, м ² /с	Медь в никеле	1·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰
Предел растворимости при 293 К, %	Углерод в α-железе	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПа	Медь	115	128

Примечание. * Для приграничной области.

В наноструктурных ферромагнитных материалах, в которых размеры зерен становятся соизмеримыми с размерами доменов, существенно (в 10 раз) возрастает коэрцитивная сила, а доменная структура по своему характеру отличается от структуры в обычных материалах. В объемных наноструктурных кремнии и германии изменяются оптические свойства.

Весьма существенно могут изменяться магнитные свойства наночастиц по сравнению с массивным материалом. Это видно из сопоставления свойств массивного материала и наночастиц из этого материала на примере ряда металлов:

	Массив	Наночастицы
Na, K, Rh, Pd	Парамагнетик	Ферромагнетик
Fe, Co, Ni, Gd, Tb	Ферромагнетик	Супермагнетик
Cr	Антиферромагнетик	Нарушенный парамагнетик

Как известно, по магнитным свойствам вещества подразделяются на диамагнетики (например, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), ферромагнетики (Fe, Ni, Co). Размер зерна оказывает большое влияние на магнитные характеристики материалов, что представляет особый интерес для высокоплотной записи

и хранения информации. На рисунке 4.3 представлено влияние вида, структуры и размера зерна на коэрцитивную силу H_c , индукцию насыщения B_s и магнитную проницаемость μ ряда ферромагнитных материалов.

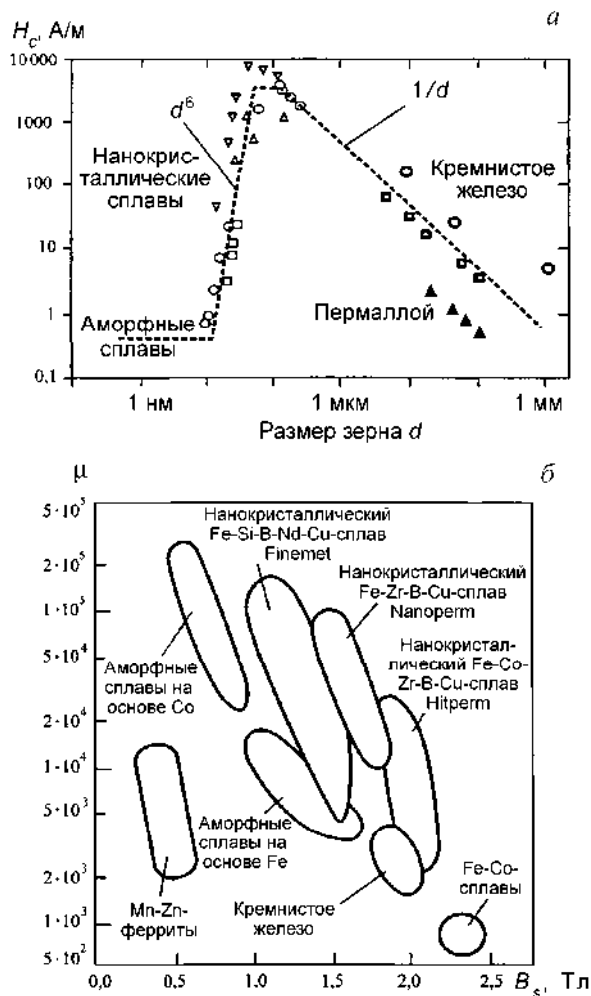


Рис. 4.3

Влияние структуры и размеров зерна на коэрцитивную силу H_c (а), индукцию насыщения B_s и магнитную проницаемость μ (б) при $f = 1$ кГц ряда современных ферромагнитных материалов

4.1.2. Механические свойства

Для определения механических свойств методом вакуумного испарения в присутствии катализаторов были выращены собранные в жгуты однослойные нанотрубки. Каждый из жгутов имел длину несколько микрон и содержал от нескольких десятков до сотен нанотрубок, связанных друг с другом силами вандерваальсового притяжения. Эти жгуты подвешивали между двумя металлическими стойками на расстоянии между точками подвеса 4 мкм. Для

приложения к жгуту механической нагрузки использовался наконечник атомного силового микроскопа (рис. 4.4).

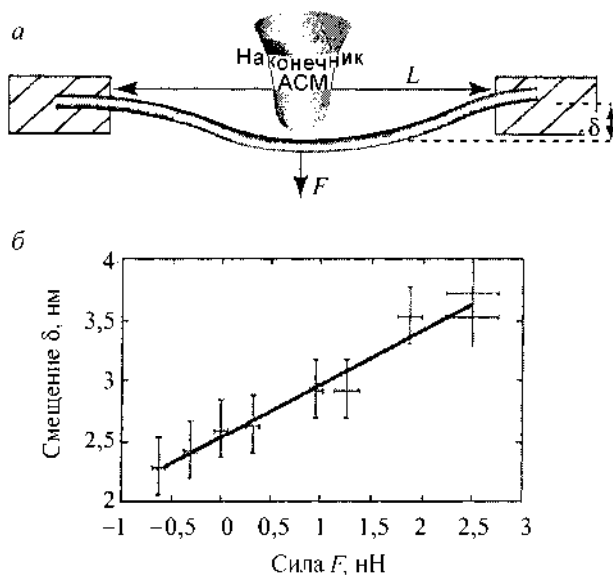


Рис. 4.4

Измерение прочности нанотрубок с помощью наконечника атомно-силового микроскопа (а) и зависимость смещения от силы (б)

В результате измерений была установлена связь между смещением наконечника и поперечной нагрузкой на жгут. Начиная с определенного смещения, указанная связь имеет вид кубической зависимости, характерной для упругой струны. По величине упругой деформации установлено, что прочность жгута нанотрубок примерно в 20 раз превышает соответствующее значение для высокопрочных сталей. Благодаря высокой прочности зонды из нанотрубок незаменимы в атомно-силовых микроскопах в качестве тончайших щупов, способных различать поверхностные неоднородности на субмикронном уровне.

Известно, что измельчение зерен способствует увеличению прочности металлических материалов. Логично предположить, что нанокристаллические материалы должны обладать наиболее высокой прочностью. Более того, введение высокой плотности дислокаций в наноматериалы, полученные с помощью ИПД, может привести к еще большему их упрочнению. Однако обычно все это снижает пластичность. Прочность и пластичность, как правило, являются противоположными характеристиками. Материалы могут быть прочными или пластичными, но обычно не обладают обоими свойствами одновременно. Однако наноструктурирование материалов может привести к уникальному сочетанию особо высокой прочности и пластичности.

Механические свойства объемных наноматериалов представляют особый интерес. Если в обычных кристаллических материалах рост прочности с уменьшением размера зерен обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, то при нано-

размерных зернах рост прочности обусловлен низкой плотностью существующих дислокаций и трудностью образования новых дислокаций. Микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, причем это не зависит от метода получения материала.

Прочность нанокристаллических металлических материалов при растяжении существенно превышает прочность крупнозернистых аналогов как для чистых металлов, так и для сплавов, при этом значения пластичности достаточно высоки, что является следствием значительной зернограничной деформации.

Влияние размера зерен на твердость и прочность образцов железа, полученных методом горячего прессования порошков, подвергнутых интенсивной пластической деформации, показано на рисунке 4.5.

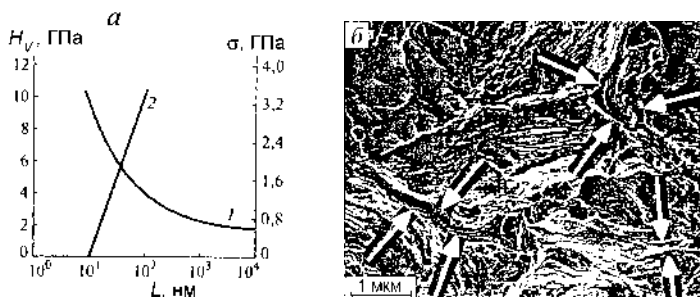


Рис. 4.5

Влияние размера зерен на свойства материалов:

a — зависимость твердости (1) и прочности (2) железного компакта от размера зерен; *b* — микрофотография железного компакта, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (стрелками показаны поры и разрывы).

Наличие пор и других дефектов, остаточные напряжения, примеси в объеме зерен и на поверхности раздела, текстура — все это должно учитываться при анализе механических свойств наноматериалов.

Влияние относительной плотности τ ($\tau = 1 - \theta$, где θ — пористость) на твердость и модуль упругости нанокристаллического TiN, полученного обработкой ультрадисперсного порошка TiN в условиях высоких давлений и температур, показано на рисунке 4.6. Зависимость имеет линейный характер. Для небольшого интервала значений пористости при измерении твердости по Виккерсу H_V и модуля Юнга E справедливы линейные зависимости типа:

$$H_V = H_{V0} (1 - a\theta); \quad E = E_0 (1 - b\theta),$$

где H_{V0} и E_0 — соответственно твердость по Виккерсу и модуль Юнга для беспористых образцов; a и b — константы.

Характерным примером резкого увеличения прочности является наноструктурный сплав Cu–Fe, полученный методом компактирования.

Смесь медного и железного порошков с составом $\text{Fe}_{85}\text{Cu}_{15}$ перемалывалась в шаровой мельнице в течение 15 ч при комнатной температуре, затем материал уплотнялся в штампах из карбида вольфрама при давлении 1 ГПа в течение 24 ч. Эта прессовка далее обрабатывалась горячим обжатием в течение 30 мин при температуре около 400°C и давлении 870 МПа. Окончательная

плотность составляла 99,2% от максимально возможной для материала без пор. На рисунке 4.7 представлено распределение размеров зерен в таком материале, показывающее, что он состоит из частиц размерами от 20 до 70 нм с максимумом в распределении вблизи 40 нм. На рисунке 4.8 приведена диаграмма нагружения такого материала. Его модуль Юнга, получаемый из этого графика как наклон кривой в начальной линейной области, близок к значению для обычного железа. Отклонение от линейности кривой «напряжение — удлинение» показывает наличие области пластической деформации перед разрушением, в которой материал вытягивается. Приведенные данные свидетельствуют о том, что разрушение происходит при 2,8 ГПа, что примерно в 5 раз превышает предел прочности железа с обычным размером зерен 50–150 мкм.

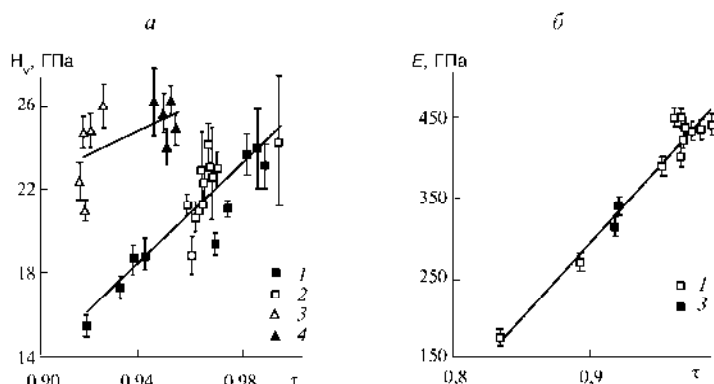


Рис. 4.6

Зависимость микротвердости H_V (а) и модуля Юнга E (б) от относительной плотности τ нанокристаллических образцов TiN , полученных при высоких значениях давления и температуры из ультрадисперсного порошка TiN с частицами размером 80 (1), 70 (2), 18 (3), 16 (4) нм

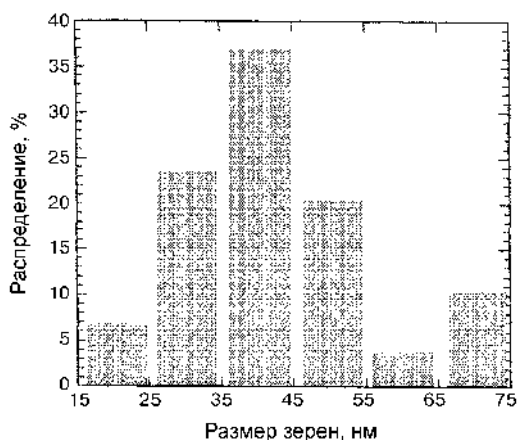


Рис. 4.7

Распределение размеров наночастиц Fe–Si, полученных методом горячего компактирования

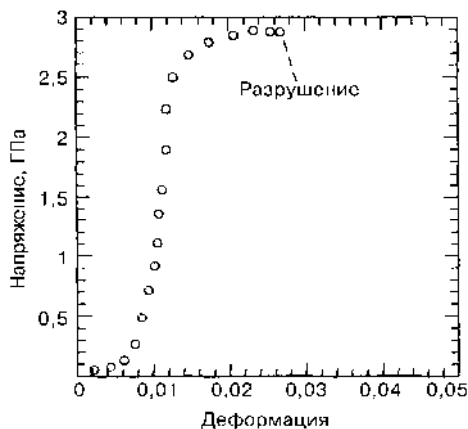


Рис. 4.8

Кривая нагружения объемного компактированного наноструктурированного сплава Fe–Cu, разрушение которого происходит при напряжении 2,8 ГПа

Существенное изменение механических свойств поликристаллов с наноразмерными зернами является одним из наиболее важных свойств таких материалов. Производство нанокристаллических металлов и сплавов может обеспечить существенное увеличение предела текучести и иметь множество полезных применений.

Модуль упругости наноструктурированного материала, по сути, тот же, что и объемного с микронными размерами зерен, однако только до тех пор, пока размеры наночастиц не становятся очень малыми (менее 10–20 нм). Модуль Юнга — это коэффициент между напряжениями и относительной деформацией, т. е. наклон кривой нагружения в ее линейной области. Чем меньше модуль Юнга, тем материал более пластичен. На рисунке 4.9 показана кривая зависимости модуля Юнга E для железа с наноразмерными зернами, нормированного на значение E_0 для железа с обычными зернами, от размера нанозерна. Из этого рисунка видно, что при размере зерен менее 20 нм модуль Юнга начинает быстро падать.

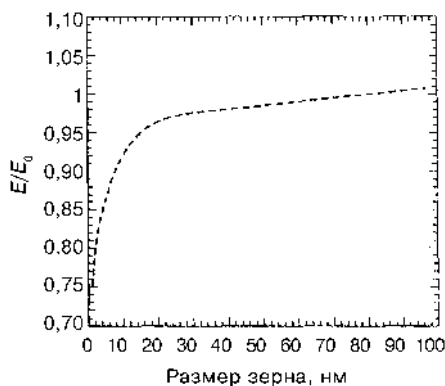


Рис. 4.9

Зависимость отношения модуля Юнга нанозернистого железа E к модулю Юнга железа с обычным размером зерен E_0 от размера зерен

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ традиционных материалов связан с размером зерна посредством уравнения Холла — Петча:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k d^{-1/2},$$

где σ_0 — внутреннее напряжение сил трения решетки, тормозящих дислокации в массивном материале; k — константа; d — размер зерна.

Твердость также можно описать аналогичным уравнением. Для температур значительно более низких, чем температура плавления вещества, его твердость по Виккерсу пропорциональна пределу текучести.

Тогда

$$HV \approx H_0 + k d^{-1/2},$$

где H_0 и k — постоянные.

Если распространить действие уравнений на нанокластеры, выступающие в роли зерен, то можно полагать, что механические свойства наноструктур должны сильно отличаться от механических свойств массивных материалов. Прежде всего твердость наноструктуры должна возрастать с уменьшением размера кластера. С другой стороны, при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов и скорость деформации значительно возрастает. Выражения были получены как эмпирические на основе большого числа экспериментальных данных, а позже при анализе дислокационных скоплений, инициирующих сдвиги в соседнем зерне, были выведены теоретически.

Пластическая деформация по дислокационному механизму в материалах с размером зерна меньше 20 нм практически нереальна ввиду малой вероятности появления подвижных дислокаций. Исследования объемных наноматериалов с малыми размерами зерен средствами просвечивающей электронной микроскопии не выявляют никаких признаков наличия подвижных дислокаций в процессе деформации. Следовательно, пластичность в них обеспечивается другим, недислокационным механизмом. Механические свойства некоторых наноматериалов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

**Механические свойства некоторых наноматериалов,
полученных методами компактирования**

Состав	Метод изготовления	Относительная плотность	Размер зерна, нм	Твердость по Виккерсу, ГПа
Fe	Теплое прессование	0,94	15	8,0
Fe–TiN (63%)	Динамическое прессование	0,92	12	13,5
Ni–TiN (64%)	То же	0,97	10	13,0
Ag–MgO (76%)	Прессование	—	2–50	2,5
Nb ₃ Al	Электроразрядное горячее прессование	0,97	30	18–22
TiAl	Горячее изостатическое прессование	0,99	20	6,0

Продолжение табл. 4.3

Состав	Метод изготовления	Относительная плотность	Размер зерна, нм	Твердость по Виккерсу, ГПа
WC–Co (10%)	Жидкофазное спекание	1,0	200	24,0
TiN–Ti ₂ B (50%)	Высокие давления и температуры	0,98–0,99	30–50	29–31
TiN	То же	0,98–0,99	—	34
Si ₃ N ₄	То же	0,99	—	38
SiC	Горячее изостатическое прессование	0,97	70	27
BN	Спекание в ударных волнах	0,96	25	43–80
Алмаз	Динамическое прессование	0,91	—	63–68

В таблице 4.4 приведена информация об обычной и электроосажденной нанокристаллической никелевой ленте. Очевидны преимущества в механических и эксплуатационных характеристиках нанокристаллического никеля по сравнению с обычной никелевой лентой. Уменьшение относительного удлинения нанокристаллического образца объясняется его повышенной пористостью.

Таблица 4.4

Механические свойства обычной и наноструктурной никелевой ленты при комнатной температуре

Характеристика	Крупнокристаллический образец	Нанокристаллический образец	
		$L \approx 100$ нм	$L \approx 10$ нм
Предел текучести, МПа	103	690	> 900
Предел прочности, МПа	403	1100	> 2000
Относительное удлинение, %	50	> 15	—
Модуль упругости, ГПа	207	214	204
Твердость по Виккерсу, ГПа	1,4	3,0	6,5
Усталостная прочность*, МПа	241	275	—
Износ**, мкм	1330	—	7,9
Коэффициент трения**	0,9	—	0,5

Примечание. * За 10^8 циклов на воздухе; ** в сухом воздухе.

Из уравнения Холла — Петча следует, что чем меньше размер зерна, тем выше предел текучести. Причина такого увеличения $\sigma_{0,2}$ при уменьшении d состоит в том, что у материала с меньшими зернами больше границ, блокирующих движение дислокаций. Соотношение Холла — Петча, полученное в предположении дислокационных механизмов пластического течения и барьерного действия границ зерен, в области $d \leq 10$ нм перестает выполняться по причине увеличения зернограницного проскальзывания и диффузии точечных дефектов.

Предел текучести и микротвердость нанокристаллической меди в 4 раза выше, чем у крупнозернистой меди. Кроме того, нанокристаллическая медь имеет значительно менее выраженное деформационное упрочнение на стадии пластического течения. В таблице 4.5 приведены механические свойства крупно-, мелко- и нанокристаллических материалов. Из представленных данных видно, что при комнатной температуре прочностные свойства мелкокристаллических и наноматериалов выше, чем для крупнозернистых материалов. Однако при повышенных температурах эти крупнозернистые материалы имеют более высокую прочность. Пластичность мелкокристаллических и нанокристаллических материалов остается на достаточно высоком уровне. Основным механизмом деформации сплавов с мелким и ультрамелким зерном при умеренно низких температурах является зернограничное проскальзывание.

Таблица 4.5

Механические свойства материалов с различным размером зерна

Материал	Размер зерна, мкм	T , °C	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Титановый сплав BT1-100	50	20	380	29
	0,1	20	730	18
Титановый сплав BT6	10	20	1050	9
	0,4	20	1300	7
	10	600	585	46
	0,4	600	200	200
Титановый сплав BT8	5	20	1050	45
	0,06	20	1400	53
Никелевый сплав RSR Rene 80	100	20	375	30
	0,2	20	850	33
Сплав Al-Mg-Li-Sc-Zr	10	20	450	5
	0,2	20	600	6
Сталь 0,12%C-25%Cr-0,2%Ti	50	20	485	26
	0,2	20	730	17

Материалы с мелкокристаллической и наноструктурой проявляют высокоскоростную низкотемпературную сверхпластичность. Например, относительное удлинение до разрушения никеля с размером зерна 35 нм при скорости деформации 10^{-2} с^{-1} и температуре 420°C составило около 1000%. Снижение температуры и повышение скорости сверхпластической деформации обусловлены ускорением динамической активности таких процессов в неравновесных границах зерен, как зернограничное проскальзывание.

Создание наноструктур в материалах с целью увеличения их прочности и пластичности способствует повышению их сопротивления усталости и трещиностойкости. В наноматериалах наблюдается увеличение как малоциклового, так и многоциклового усталости.

Повышение усталостной прочности в наноструктурных материалах имеет много общего с влиянием размера зерна/субзерна на напряжение течения, которое выражается соотношением Холла — Петча.

Износостойкость наноструктурных металлических материалов значительно выше износостойкости крупнозернистых сплавов.

Деформация сдвигом происходит, когда заготовка (при РКУП) проходит через границу пересечения двух частей канала. Благодаря постоянству поперечного сечения заготовок прессование может производиться многократно с целью достижения исключительно высоких степеней деформации.

Нанокристаллические материалы конструкционного назначения получают методами порошковой металлургии, кристаллизацией из аморфного состояния, интенсивной пластической деформацией и нанесением наноструктурных покрытий. Особенности структуры наноматериалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, дефектность структуры) определяются методами получения и оказывают существенное влияние на их свойства.

С уменьшением размера зерна повышается прочность, в том числе с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности. Создание нанокристаллических материалов с повышенными эксплуатационными свойствами имеет существенное значение для оптимизации конструкций, повышения их надежности, ресурсосбережения, улучшения прочностных, трибологических и противоизносных свойств изделий.

4.1.3. Химические свойства

Наноматериалы обладают чрезвычайно высокой химической активностью, проявляющейся в изменении температуры, скорости и теплового эффекта взаимодействия, повышенной пирофорности, а также особых каталитических свойствах.

Согласно Д. И. Рыжонкову с сотрудниками, наночастицы способны эффективно взаимодействовать со многими инертными веществами, включая инертные газы и благородные металлы. Обнаружено, что при дроблении на поверхности нанопорошков происходит необратимая адсорбция инертных газов. Причем связи между молекулами газа и поверхностными атомами весьма прочные.

Также определена высокая каталитическая активность наночастиц золота в таких процессах, как низкотемпературное горение различных веществ, окисление углеводородов, гидрирование ненасыщенных соединений, восстановление оксидов азота.

Для наноматериалов не существует инертной среды. Это обусловливается прежде всего развитой поверхностью и избыточной энергией поверхностных атомов.

Реакционная способность дисперсных материалов может быть определена по их окислительной способности. Наноматериалы характеризуются склонностью к самовозгоранию при умеренных температурах (пирофорности). Эти явления нежелательны и затрудняют получение и использование наноматериалов.

Изучение окисления на воздухе нанопорошков алюминия, меди, железа, молибдена, цинка и олова, полученных методами электровзрыва, и порошков с частицами обычных размеров показало, что наноматериал начинает окисляться

с заметной скоростью при значительно более низких температурах, чем крупнодисперсные порошки (табл. 4.6). Так, если массивный алюминий устойчив на воздухе, то наночастицы алюминия мгновенно окисляются кислородом воздуха, превращаясь в оксид Al_2O_3 . Исследования показали, что наночастицы алюминия диаметром 80 нм на воздухе обрастают слоем оксида толщиной от 3 до 5 нм. Другой пример: хорошо известно, что обычное серебро нерастворимо в разбавленных кислотах (кроме азотной). Однако совсем маленькие наночастицы серебра (не больше 5 атомов) будут растворяться с выделением водорода даже в слабых кислотах типа уксусной, для этого достаточно создать кислотность раствора $pH = 5$.

Таблица 4.6

Температура начала окисления на воздухе
ультрадисперсных и крупных порошков металлов

Металл	Удельная поверхность, m^2/g	Размер НП, нм	Температура начала окисления НП, $^{\circ}C$	Размер частиц крупных порошков, мкм	Температура начала окисления крупных порошков, $^{\circ}C$
Алюминий	18,5	120	420	< 20	870
Железо	4,6	160	310	< 45	480
Медь	6,8	105	170	< 60	260
Цинк	12,9	65	220	< 71	410
Олово	10,2	80	180	< 45	270

Эффективность каталического действия наночастиц определяется их размерами и геометрией.

Известно, что для осуществления катализа необходима реализация ряда условий: молекулы реагента должны быстро адсорбироваться на материале и медленно десорбироваться, иметь при этом высокую поверхностную подвижность и, следовательно, высокую скорость реакции на поверхности. В том случае, когда эти условия в наносистеме реализуются с более высокой вероятностью, чем в макроскопическом материале, нанокатализатор будет иметь повышенную активность.

Геометрический эффект в катализе связан с тем, что в наночастицах велика доля атомов, находящихся на поверхности.

Наноразмерные катализаторы чаще всего используются в виде порошков, реже — в виде растворов (суспензий), а иногда — в виде волокон или пленок. Наиболее распространено применение в качестве катализаторов порошков металлов и сплавов, которые, в свою очередь, осаждают на носитель с развитой поверхностью: цеолиты, силикагель, кремнезем, пемзу, стекло.

Нанопористые материалы-катализаторы уже нашли широкое применение и зачастую по эффективности превосходят обычные катализаторы. Кроме того, сейчас в химическую промышленность все шире внедряются методики, связанные с использованием микрореакторов, в которых с участием крошечных смесителей (величиной с почтовую марку), реакционных колб и теплообменников

(действующих на основе микрогидродинамики) и тому подобного уже удастся целенаправленно и надежно осуществлять сложные химические реакции и процессы. Микрореакторы позволяют также с высокой производительностью реализовывать новые методики комбинаторной химии. Во многих странах разрабатываются наноструктурные катализаторы, обладающие очень большими значениями активных поверхностей и высокой эффективностью. Очень большой интерес вызывает использование нанотехнологий для придания новых свойств органическим материалам, например для создания полимеров, обладающих некоторыми свойствами, типичными для металлов. В далекой перспективе эти применения относятся даже к микроэлектронике, но уже сейчас такие подходы могут применяться для создания новых типов печатных плат, легких батареек питания.

Еще одно обширное поле применений химии в НТ связано с созданием функциональных характеристик на уровне частиц с сочетанием неорганических, полимерных и других составляющих в отдельных элементах и структурах. В сущности, можно говорить даже о наноморфологии материалов, например при нанесении неорганических частиц на поверхность полимеров или внутрь их структуры. В рамках существующих технологий уже сейчас можно изготавливать достаточно сложные и интересные в практическом отношении нанокomпоненты, например создавать упоминавшиеся выше наноструктурные слоистые материалы с биоцидным эффектом и такой структурой, при которой биологически активные компоненты не могут исчезнуть или раствориться. Например, биоцидный эффект может быть связан с использованием наночастиц серебра. В последнее время появилась информация об очень интересных перспективах использования наночастиц серебра в медицине.

4.2. Композиционные наноматериалы

Композиционным материалом (КМ) или *композитом* называют объемную гетерогенную систему, состоящую из сильно различающихся по свойствам, взаимно нерастворимых компонентов, строение которой позволяет использовать преимущества каждого из них. По характерным размерам компонентов в сферу нанотехнологии композитов попадают объекты, хотя бы одна координата которых измеряется нанометрами ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$). Реальный диапазон компонентов гораздо шире — от отдельных атомов и кластеров до их конгломератов, имеющих размеры гораздо более 1 мкм в одном или нескольких измерениях.

Таким образом, нанокomпозитной является гетерогенная система, в которую входят компоненты наноразмерного диапазона, позволяющие улучшить физико-механические и химические свойства материалов.

КМ позволяют иметь заданное сочетание разнородных свойств: высокой удельной прочности и жесткости, жаропрочности, износостойкости, теплозащитных свойств и др. Спектр свойств композитных материалов невозможно получить при использовании обычных материалов. Их применение дает возможность создавать ранее недоступные, принципиально новые конструкции.

Благодаря КМ стал возможен новый качественный скачок в увеличении мощности двигателей, уменьшении массы машин и конструкций и повышении весовой эффективности транспортных средств и авиационно-космических аппаратов.

Важными характеристиками материалов, работающих в этих условиях, являются удельная прочность $\sigma_v/\gamma g$ и удельная жесткость $E/\gamma g$, где σ_v — временное сопротивление; E — модуль нормальной упругости; γ — плотность материала; g — ускорение свободного падения. По удельной прочности и жесткости композиционные материалы превосходят все известные конструкционные сплавы.

КМ состоят из сравнительно пластичного матричного материала-основы и более твердых и прочных компонентов, являющихся наполнителями. Свойства КМ зависят от свойств основы, наполнителей и прочности связи между ними.

Матрица связывает композицию в монолит, придает ей форму и служит для передачи внешних нагрузок арматуре из наполнителей. В зависимости от материала основы различают КМ с металлической матрицей, или металлические композиционные материалы (МКМ), с полимерной — полимерные композиционные материалы (ПКМ) и с керамической — керамические композиционные материалы (ККМ).

Ведущую роль в упрочнении КМ играют наполнители, часто называемые *упрочнителями*. Они имеют высокую прочность, твердость и модуль упругости. По типу упрочняющих наполнителей КМ подразделяют на *дисперсно-упрочненные*, *волокнистые* и *слоистые* (рис. 4.10).



Рис. 4.10

Схемы строения композиционных материалов:

a — дисперсно-упрочненные; *б* — волокнистые; *в* — слоистые.

В дисперсно-упрочненные КМ искусственно вводят мелкие равномерно распределенные тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и др., не взаимодействующие с матрицей и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры плавления фаз. Чем мельче частицы наполнителя и меньше расстояние между ними, тем прочнее КМ. В отличие от волокнистых, в дисперсно-упрочненных КМ основным несущим элементом является матрица. Ансамбль дисперсных частиц наполнителя упрочняет материал за счет сопротивления движению дислокаций при нагружении, что затрудняет пластическую деформацию. Эффективное сопротивление движению дислокаций создается вплоть до температуры плавления матрицы, благодаря чему дисперсно-упрочненные КМ отличаются высокой жаропрочностью и сопротивлением ползучести.

Арматурой в волокнистых КМ могут быть волокна различной формы: нити, ленты, сетки разного плетения. Армирование волокнистых КМ может осуществляться по одно-, двух- и трехосной схеме.

Прочность и жесткость таких материалов определяются свойствами армирующих волокон, воспринимающих основную нагрузку. Армирование дает больший прирост прочности, но дисперсное упрочнение технологически легче осуществимо.

Слоистые композиционные материалы набираются из чередующихся слоев наполнителя и матричного материала (типа «сэндвич»). Слои наполнителя в таких КМ могут иметь различную ориентацию. Возможно поочередное использование слоев наполнителя из различных материалов с разными механическими свойствами. Для слоистых композиций обычно используют неметаллические материалы.

Кроме перечисленных к композитным относятся каркасные структуры — псевдосплавы, полученные методом пропитки, каркас которых упрочнен дисперсными включениями.

Основным признаком КМ является наличие хотя бы одного компонента, непрерывного в трех измерениях, связывающего все остальные составляющие в единое тело. Поэтому физико-химические, механические и эксплуатационные свойства КМ определяются природой исходных материалов, их составом, гетерогенностью структуры и прочностью связей на границе раздела фаз, дисперсностью и соотношением фаз, микро- и макроструктурой, технологией получения КМ.

4.2.1. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы

При дисперсном упрочнении частицы блокируют процессы скольжения в матрице. Эффективность упрочнения при условии минимального взаимодействия с матрицей зависит от вида частиц, их объемной концентрации, а также от равномерности распределения в матрице. Применяют дисперсные частицы тугоплавких фаз типа Al_2O_3 , SiO_2 , BN, SiC, имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. КМ обычно получают методом порошковой металлургии, важным преимуществом которого является изотропность свойств в различных направлениях.

В промышленности обычно применяют дисперсно-упрочненные КМ на алюминиевой и, реже — никелевой основах. Характерными представителями этого вида композиционных материалов являются материалы типа САП (спеченная алюминиевая пудра), которые состоят из алюминиевой матрицы, упрочненной дисперсными частицами оксида алюминия. Алюминиевый порошок получают распылением расплавленного металла с последующим измельчением в шаровых мельницах до размера менее 1 мкм в присутствии кислорода. С увеличением длительности помола пудра становится мельче и в ней повышается содержание оксида алюминия. Дальнейшая технология производства изделий и полуфабрикатов из САП включает холодное прессование, предварительное спекание, горячее прессование, прокатку или выдавливание спеченной алюминиевой заготовки в форме готовых изделий, которые можно подвергать дополнительной термической обработке.

Сплавы типа САП удовлетворительно деформируются в горячем состоянии, а сплавы с 6–9% Al_2O_3 — и при комнатной температуре. Из них холодным

волочением можно получить фольгу толщиной до 0,03 мм. Эти материалы хорошо обрабатываются резанием и обладают высокой коррозионной стойкостью.

Марки САП, применяемые в России, содержат 6–23% Al_2O_3 . Различают САП-1 с содержанием 6–9, САП-2 — с 9–13, САП-3 — с 13–18% Al_2O_3 . С увеличением объемной концентрации оксида алюминия возрастает прочность композиционных материалов. При комнатной температуре характеристики прочности САП-1 следующие: $\sigma_{\text{в}} = 280$ МПа, $\sigma_{0,2} = 220$ МПа; САП-3: $\sigma_{\text{в}} = 420$ МПа, $\sigma_{0,2} = 340$ МПа.

Материалы типа САП обладают высокой жаропрочностью и превосходят все деформируемые алюминиевые сплавы. Даже при температуре 500°C они имеют $\sigma_{\text{в}}$ не менее 60–110 МПа. Жаропрочность объясняется тормозящим действием дисперсных наночастиц на процесс рекристаллизации. Характеристики прочности сплавов типа САП весьма стабильны. Испытания длительной прочности сплавов типа САП-3 в течение 2 лет практически не повлияли на уровень свойств как при комнатной температуре, так и при нагреве до 500°C. При 400°C прочность САП в 5 раз выше прочности стареющих алюминиевых сплавов.

Влияние температуры на механические свойства сплавов типа САП-3 показано ниже:

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	20	100	200	300	400	500
$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	265	235	190	155	120	105
$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	380	315	235	175	130	105
$\delta, \%$	7,0	6,5	5,0	3,5	2,0	2,5

Сплавы типа САП применяют в авиационной технике для изготовления деталей с высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, работающих при температурах до 300–500°C. Из них изготавливают штоки поршней, лопатки компрессоров, оболочки тепловыделяющих элементов и трубы теплообменников.

4.2.2. Волокнистые композиционные материалы

Помимо обеспечения прочности и монолитности конструкции матрица должна иметь необходимую пластичность и быть работоспособной в той температурной области, для которой предназначен КМ.

Для изготовления КМ, применяемых при температурах ниже 200°C, используют полимерные матрицы. К таким композитам относятся стеклопластики, армированные короткими стеклянными волокнами в матрице из полиэфирной смолы.

Стеклопластики применяют для изготовления корпусов автомобилей, лодок, некоторых бытовых приборов. В качестве матриц также используют терморезистивные полимеры, в которых поперечные связи между основными цепями формируют жесткую структуру с трехмерной сеткой. Такими полимерами являются эпоксидные смолы, которые благодаря поперечным связям имеют более высокую термостойкость. На рисунке 4.11 схематически показан способ изготовления такого композита. Волокна сматывают с бобин, подвергают поверх-

ностной обработке, улучшающей адгезию, протягивают в ванну, где их покрывают полимерной смолой. Смола скрепляет волокна в плоский жгут — ленту. Готовые ленты собирают в слоистый листовый материал (аналог фанеры) или же наматывают в более сложные формы. Собранный в листы или намотанный материал отверждают термообработкой. Слои можно накладывать поочередно с разным направлением волокон и формировать в композите клетчатую структуру арматуры. Это придает материалу жесткость.

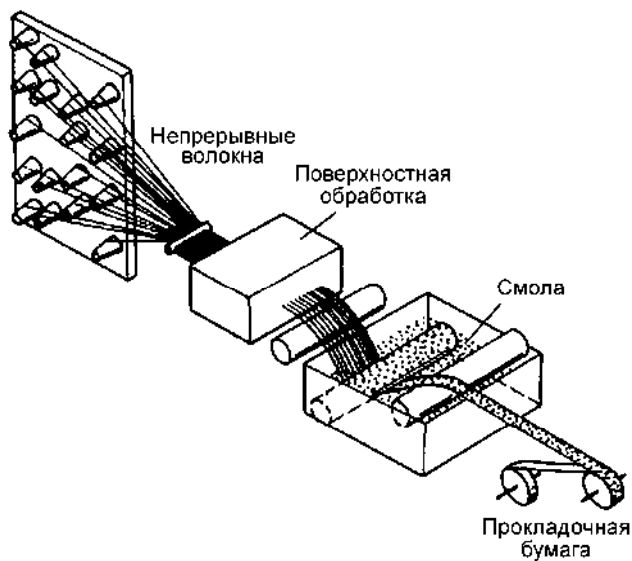


Рис. 4.11

Схема изготовления композиционного материала

Недостатком такого композита является отсутствие поперечного армирования в каждом отдельном слое и между слоями. Поэтому материал может расслаиваться. К тому же появившаяся трещина в объемном образце из такого КМ легко находит путь распространения между слоями. Для устранения этих недостатков изготавливают тканые КМ.

Для работы при более высоких температурах применяют металлические матрицы. Обычно используют металлы с малой плотностью типа алюминия, реже — магния, титана.

Металлические КМ обладают рядом преимуществ перед полимерными.

Помимо более высокой рабочей температуры они характеризуются лучшей изотропией и большей стабильностью свойств в процессе эксплуатации, более высокой эрозионной стойкостью.

Пластичность металлических матриц сообщает конструкции необходимую вязкость. Это способствует быстрому выравниванию локальных механических нагрузок.

Высокая теплопроводность металлических КМ предохраняет от локальных перегревов, что особенно важно для таких изделий, как наконечники ракет и ведущие кромки крыльев.

Высокая электропроводность металлических КМ хорошо защищает их от электромагнитного излучения, молнии, снижает опасность статического электричества.

Важным преимуществом металлических КМ является более высокая технологичность процесса изготовления, формовки, термообработки, формирования соединений и покрытий.

Свойства основных металлических матриц представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7

Свойства металлических матриц

Матрица	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
Al	2,63–2,80	250–573	69–73	11–13
Mg	1,74–1,83	200–280	43–45	14–15
Ni	4,5	500–1200	113	9–10
Cu	8,94	220–400	132	17–18

Для наиболее высоких рабочих температур в качестве матричного материала применяют керамику. Ее основной недостаток — низкая пластичность — в некоторой степени компенсируется армирующими волокнами, тормозящими распространение трещин в керамике.

Использование в качестве матричного материала аморфного углерода, а в качестве армирующего материала — волокон из кристаллического углерода (графита) позволило создать композит, выдерживающий нагрев до 2500°C. Такой углерод-углеродный композит перспективен для космонавтики и заатмосферной авиации. Толчком к интенсивному использованию углерод-углеродных композитов в США послужили работы по программе создания космических кораблей многоразового использования. Недостаток углеродной матрицы состоит в возможном окислении и абляции. Для предотвращения этих явлений композит покрывают слоем карбида кремния.

Таким образом, наиболее важным критерием выбора матричного материала является рабочая температура эксплуатации композита.

Помимо высокой прочности и жесткости основным требованием, предъявляемым к волокнам для КМ, является хорошее смачивание материала волокна расплавленной матрицей в процессе изготовления композита. Важными условиями являются слабое взаимодействие волокна с материалом матрицы и его высокая окислительная стойкость.

Для армирования металлических КМ обычно используют непрерывные волокна: углеродные (УВ), борные (В), оксида алюминия (Al₂O₃), карбида кремния (SiC), карбида бора (B₄C), нитрида бора (BN), диборида титана (TiB₂), диоксида кремния (SiO₂). Также в качестве волокон применяют металлическую тонкую проволоку, полученную методом волочения из стали, вольфрама, титана, молибдена и бериллия. Реже используют нитевидные специально выращенные кристаллы разных материалов.

Наибольшее распространение для армирования металлических КМ получили непрерывные или дискретные углеродные и борные волокна, свойства которых приведены в таблице 4.8.

Свойства волокон для армирования металлических КМ

Тип волокна	Основа	γ , г/см ³	σ_b , ГПа	E , ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹
C	ПА	1,7–2,0	1,7–3,2	170–517	–1,0÷–1,5
	Вискоза	1,6–1,8	0,6–3,2	400–525	
	Пек	2,0	1,1–2,1	380–700	–1,3
SiC	W	3,15	3,1–3,4	420–450	3,8–5,0
	УВ	3,05	3,45	400–420	
B	W	2,49	3,52	400	4,8–5,0
	УВ	2,25	3,32	380	
B–SiC	W	2,50	2,9	400	4,9
Al ₂ O ₃	—	3,90	3,9–4,3	380–500	8,5

Волокна бора обычно получают осаждением бора из газовой фазы при диссоциации его галоидных соединений, например треххлористого бора BCl₃. Бор осаждается на основу из тонкой (12 мкм) вольфрамовой нити, нагретой до 1100–1200°C. В процессе осаждения бор диффундирует в вольфрамовую основу, образуя бориды вольфрама в сердцевине волокна. Время пребывания волокна в реакционной камере составляет 1–2 мин. Общий диаметр борного волокна составляет 100–150 мкм.

Сырьем для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон являются такие полимеры с высоким содержанием углерода, как полиакрилонитрил (ПАН) и, реже — пек и вискоза. ПАН-волокно выдавливают через малые отверстия и подвергают пиролизу в инертной атмосфере при температуре около 2000°C. Углеродные волокна выпускают в виде нитей, содержащих до 10 000 элементарных волокон, диаметр которых составляет около 7 мкм. Модуль и прочность волокна не изменяются при нагреве его до 600°C.

Композиты получают разными методами. К ним относятся пропитка пучка волокон жидкими расплавами алюминия и магния, плазменное напыление, применение методов горячего прессования иногда с последующей гидроэкструзией или прокаткой заготовок. При армировании непрерывными волокнами композиций типа «сэндвич», состоящих из чередующихся слоев, применяют сварку взрывом, диффузионную сварку. Отливку прутков и труб, армированных высокопрочными волокнами, получают из жидкометаллической фазы. Пучок волокон непрерывно проходит через ванну с расплавом и пропитывается под давлением жидким алюминием, магнием или жидкой смолой в случае изготовления полимерного материала. При выходе из пропиточной ванны волокна соединяются и пропускаются через фильеру, формирующую прутки или трубу. Этот метод обеспечивает максимальное наполнение композита волокнами (до 85%), их однородное распределение в поперечном сечении и непрерывность процесса.

Для многих видов волокон разработаны технологические процессы нанесения покрытий для обеспечения лучшей смачиваемости, окалинстойкости и оптимального взаимодействия волокна с матрицей. Борные волокна защищают

от реагирования с расплавами титана и алюминия созданием на поверхности диффузионного барьера из карбидов кремния или бора. Волокна бора, защищенные карбидом кремния, называют borsic (борсик). Из-за высокой окислительной способности углеродных волокон на их поверхность наносят специальные покрытия, а процессы переработки осуществляют в защитной атмосфере.

Углеродные волокна имеют отрицательное значение температурного коэффициента линейного расширения, благодаря чему появляется возможность при соответствующей укладке волокон существенно снижать величину α .

Волокна карбида кремния получают методом химического осаждения из паровой фазы на подложку из борного или углеродного волокна. Эти волокна имеют хорошую теплостойкость, стойкость к окислению и мало реагируют с металлом.

4.2.3. Слоистые композиты

Материалом основы композитов со слоистым строением являются пластмасса, металл или керамика. В качестве наполнителей применяются полимерные волокна, ленты из тканей, трикотажа и других материалов. Хорошо известные ламинаты изготовлены из смол, армированных полимерными волокнами или стеклотканью. Они широко применяются в строительстве, машиностроении, мебельной промышленности, спортивном снаряжении, домашнем хозяйстве и т. д.

К этой же группе композитов относятся абляционные материалы для тепловой защиты ракет, изготовленные на базе фенолформальдегидных смол с углеродным или стекловолокном. В этих материалах часто используется стеклоткань, которая при многослойном нанесении обеспечивает высокие механические свойства изделий, например тонкостенных труб, втулок и др.

Встречаются композиты, в которых слоистым связующим являются алюминиевые, титановые, медные, никелевые и кобальтовые листы и фольги, а слоями, определяющими специальные свойства и применение, — керамика, интерметаллидные соединения или другие металлы.

Слоистые керамические композиты используют в экстремальных условиях. Компонентами этого типа композиционных материалов чаще всего являются керамика, пиролитический графит, карбиды, оксиды, нитриды в композиции с алюминием, медью, титаном, никелем, кобальтом, танталом, железом. Такие материалы нашли применение в космических аппаратах для изготовления теплоизоляционных силикатных плиток из корунда, боросиликата, углеродных карборундовых ламинатов.

4.3. Наноструктурные конструкционные сплавы на основе железа

Формирование наноструктурных состояний и модифицирование наноразмерными компонентами стальных крупногабаритных заготовок позволило существенно повысить показатели их механических свойств по сравнению с материалами, созданными по традиционным технологиям.

Зарубежными металлургами освоено в промышленных условиях изготовление стальных заготовок толщиной более 200 мм с размером структурных элементов не более 40 нм.

В работах ЦНИИ КМ «Прометей» отмечается, что принципы создания наноструктурированных материалов предполагают комплексный подход к созданию нанотехнологий, включающих интенсивную пластическую деформацию и специальную термическую обработку.

Создание наноструктурированных сталей должно быть основано на следующем (рис. 4.12):

- явлениях фрагментации кристаллов при интенсивных пластических деформациях и специальной термомеханической обработке;
- создании наноструктурированных материалов методами прецизионной термообработки, приводящей к управляемому распаду пересыщенных твердых растворов с выделением наночастиц;
- получении дисперсно-упрочненных сталей и сплавов с упорядоченно распределенными в объеме наночастицами, предварительно введенными в расплав.



Рис. 4.12

Способы получения наноматериалов в металлургии

Коррозионно-стойкая аустенитная сталь 12X18H10T после равноканального углового прессования при комнатной температуре с размером зерна 100 нм имеет предел текучести 1340 МПа, практически в 5 раз превышающий предел текучести этой стали после термообработки. При этом пластичность сохраняется на достаточно высоком для такой прочности уровне $\delta = 27\%$.

Усталостная долговечность деталей из стали 12X18H10T может быть повышена за счет наноструктурирования поверхностного слоя с помощью по-

верхностной обработки механическим истиранием. Применяемый после такой обработки отжиг вызывает возврат на границах зерен, приводящий к уменьшению внутренних напряжений.

Формирование наноструктурных поверхностных слоев в аустенитных сталях может быть также достигнуто при ионно-лучевом азотировании. В модифицированном поверхностном слое образуются наноразмерные частицы CrN и $\alpha\text{-Fe}$, приводящие к существенному упрочнению слоя и придающие ему ферромагнитные свойства.

Прочность низкоуглеродистых и низколегированных сталей в наноструктурном состоянии при комнатной температуре в 2–2,5 раза выше, чем серийно выпускаемых, при сохранении удовлетворительной пластичности и высокой вязкости. Такие стали сочетают высокие прочностные свойства и высокие показатели пластичности и ударной вязкости при низких температурах, поэтому они могут эффективно применяться, например, для изготовления деталей машин, работающих в условиях Крайнего Севера. Проведение ИПД, уменьшающей размер зерна, позволяет повысить сопротивление многоциклового усталости низкоуглеродистых сталей.

Предел текучести низкоуглеродистой стали (0,15% C — 0,25% Si — 1,15% Mn) в субмикроструктурном состоянии (с размером зерна 0,2 мкм) после РКУП возрастает более чем в 3 раза. Между циклическим пределом текучести и временным сопротивлением разрыву углеродистых сталей в различном состоянии вплоть до значений $\sigma_{\text{в}} = 1200$ МПа наблюдается линейная зависимость $\sigma_{\text{пл}} = 0,613\sigma_{\text{в}}$.

Получение таких сталей традиционными металлургическими методами и только за счет легирования невозможно.

Использование РКУП на сплавах инвара с 36% никеля (остальное — железо) и суперинвара (36,1% Ni, 5% Co, остальное — железо) существенно повысило предел текучести и временное сопротивление разрыву, не снижая их характеристик пластичности (табл. 4.9). Упрочнение обеспечило образование благодаря ИПД нанокомпозитной структуры при сохранении инварного эффекта со сверхнизким коэффициентом линейного расширения.

Таблица 4.9

Размер зерна и механические свойства сплавов типа инвар

Материал	d, мкм	σ _{0.2}	σ _в	δ	ψ	σ _R , МПа
		МПа		%		
Invar 36*	—	275	490	40	60	140
HP Invar**	—	270	470	70	—	185
Superinvar	—	560	725	39	51	240
Superinvar РКУП, 2 прохода	0,30	570	730	47	61	280
Superinvar РКУП, 8 проходов	0,26	690	790	35	60	290
Superinvar РКУП, 12 проходов	0,18	835	910	52	62	330

Примечание. * Invar 36 — стандартный сплав; ** HP Invar — высокочистый сплав.

Мартенситно-стареющие стали после закалки приобретают высоколегированную мартенситную структуру. Основное упрочнение осуществляется при старении, с выделением наночастиц интерметаллидов типа NiTi , Fe_3Mo , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ и др., т. е. при формировании нанокомпозитной структуры.

При закалке по обычным режимам аустенит стали 03Н18К9М5Т полностью превращается в пакетный мартенсит в интервале температур 150–300°C. Старение при 400–500°C упрочняет сталь иголками интерметаллидов Ni_3Ti и Ni_3Mo , сменяющихся позже дисками Fe_2Mo толщиной 5–10 нм, которые коагулируют при 640°C.

При старении выше 500°C («перестаривании») начинается снижение прочности, но еще без коагуляции или растворения частиц упрочняющей фазы — за счет обратного превращения мартенсита во вторичный («ревертированный») аустенит. После охлаждения с температуры перестаривания часть этого аустенита стабилизируется, а часть превращается в «свежий» мартенсит. Получается даже не дуплекс-, а триплекс-сталь. Состав и количество аустенита и двух мартенситов определяются температурой и выдержкой при перестаривании.

Дисперсионно-твердеющие стали

Для изготовления высокопрочных изделий с высокой устойчивостью к повышенным температурам эксплуатации используют стали со вторичным твердением. Эффект вторичного твердения при отпуске закаленных на мартенсит сталей основан на выделении специальных наноразмерных карбидов в интервале температур 550–650°C. При этом повышаются прочностные характеристики стали, хотя несколько снижается пластичность и вязкость. Возрастание прочности и твердости сталей при вторичном твердении происходит при определенной объемной доле выделяющихся карбидов.

Наноразмерные частицы второй фазы, блокируя скольжение, прямо препятствуют движению дислокаций. Они могут оказывать и косвенное влияние — через взаимодействие дислокаций с полями напряжений, возникающими вследствие несоответствия параметров решетки частицы и матрицы. Выделения повышают как начальный предел текучести (который соответствует напряжению, необходимому для движения дислокаций на большие расстояния, соизмеримые с расстоянием между частицами), так и скорость деформационного упрочнения. Влияние частиц на обе эти характеристики усиливается при увеличении объемной доли второй фазы. Другие важные факторы, которые могут влиять на предел текучести и скорость деформационного упрочнения, — это расстояние между наночастицами, степень когерентности решеток частицы и матрицы, несоответствие (различие атомных объемов) кристаллических структур частицы и матрицы, морфология частиц.

Содержание углерода в дисперсионно-твердеющих сталях так же, как и в низкоотпущенных сталях, не должно превышать 0,3–0,4%. Более высокое содержание углерода значительно понижает пластичность высокопрочной стали.

Развитие вторичного твердения высокопрочных сталей наблюдается при разном содержании легирующих элементов. Вторичное твердение наиболее

сильно проявляется при содержании $\text{Cr} > 6\%$, $\text{Mo} > 1\%$, $\text{V} > 0,5\%$. Чрезмерное легирование нерационально, так как не дает заметного повышения свойств стали. При комплексном легировании высокопрочной стали хромом, молибденом и ванадием существенный пик вторичной твердости достигается при содержании в стали примерно $5\% \text{Cr}$, $1\text{--}2\% \text{Mo}$ и $0,5\% \text{V}$. В этом случае эффект упрочнения обусловлен созданием композитной наноструктуры с выделением дисперсных карбидов Me_7C_3 , Me_{23}C_6 (на базе хрома), Me_2C (молибдена) и MeC (ванадия). Наибольшая роль в упрочнении принадлежит карбидам Mo_2C и VC .

Полезным является легирование высокопрочной стали со вторичным твердением кремнием. Кремний повышает интенсивность вторичного твердения, однако он одновременно ускоряет перестаривание, и поэтому содержание кремния ограничивается $0,7\text{--}1,0\%$. Небольшие добавки ниобия ($0,1\text{--}0,2\%$) способствуют получению мелкозернистой структуры стали.

При $5\% \text{Cr}$ и $1\text{--}2\% \text{Mo}$ сталь прокаливается насквозь в весьма больших сечениях (до $200\text{--}300 \text{ мм}$).

Нанокompозитные двухфазные ферритно-перлитные стали.

Механизм упрочнения наночастицами

Главными механизмами упрочнения конструкционных ферритно-перлитных сталей являются: твердорастворный ($\Delta\sigma_{\text{т.р}}$); дислокационный ($\Delta\sigma_{\text{д}}$); дисперсионный ($\Delta\sigma_{\text{д.у}}$); зернограничный ($\Delta\sigma_{\text{з}}$).

Влияние приведенных механизмов упрочнения на предел текучести стали линейно аддитивно и может быть просуммировано:

$$\sigma_{\text{т}} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{т.р}} + \Delta\sigma_{\text{п}} + \Delta\sigma_{\text{д}} + \Delta\sigma_{\text{д.у}} + \Delta\sigma_{\text{з}}$$

Измельчение зерна до наноразмеров позволяет повысить прочность за счет увеличения доли двух последних составляющих $\Delta\sigma_{\text{д.у}}$, $\Delta\sigma_{\text{з}}$ до $50\text{--}70\%$.

Дисперсионное упрочнение $\Delta\sigma_{\text{д.у}}$, или упрочнение наноразмерными дисперсными частицами карбидов и нитридов в стали, описывается механизмом Орована. Согласно этой модели дислокации при движении будут удерживаться на частицах до тех пор, пока прилагаемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокаций изогнулась и прошла между частицами, оставив около них дислокационную петлю.

Согласно Оровану, дисперсионное упрочнение определяется расстоянием между отдельными наночастицами.

Дисперсионное упрочнение низколегированных двухфазных композитных ферритно-перлитных сталей наблюдается при легировании стали Nb, V, Ti, Al, N, образующими в стали нанодисперсные карбиды, нитриды и карбонитриды этих элементов: NbC, NbN, Nb(C, N); VC, VN, V(C, N); TiC, TiN, Ti(C, N), AlN, а также их комплексные соединения типа (V, Nb)C; (V, Nb)N, (V, Nb)(C, N) и т. п.

Зернограничное упрочнение определяется размером действительного зерна феррита d :

$$\Delta\sigma_{\text{з}} = K_y d^{-1/2}.$$

Для ферритно-перлитных низкоуглеродистых сталей значение K_y находится в пределах $0,57\text{--}0,73 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Размер зерна феррита зависит от размера аустенитного зерна и наличия дисперсных карбонитридных фаз наноразмера. В сталях с карбидо- и нитридообразующими элементами при переходе через критическую точку A_{c3} в структуре имеются соответствующие карбиды и нитриды, что уже приводит к образованию более мелкого зерна аустенита, так как указанные фазы могут оказывать зародышевое влияние при образовании новых зерен аустенита. Карбиды и нитриды тормозят рост зерна аустенита при дальнейшем его нагреве вплоть до температур растворения этих фаз в аустените. Нерастворенные карбиды и нитриды, а также эти же фазы, выделившиеся из аустенита перед началом ($\gamma \rightarrow \alpha$)-превращения, являются зародышевыми центрами образования новых зерен феррита. Все это приводит к тому, что в сталях с дисперсными упрочняющими фазами достигается заметное измельчение зерна феррита, следовательно, дисперсионное упрочнение косвенно обуславливает дополнительное зернограничное упрочнение.

Таким образом, легирование, приводящее к дисперсионному упрочнению, будет увеличивать и зернограничное упрочнение, т. е. получение мелкозернистой и дисперсно-упрочненной стали достигается одним и тем же путем — получением в структуре дисперсных карбонитридных фаз микролегирующих элементов ванадия, ниобия и титана.

Температуру перехода низколегированных ферритно-перлитных сталей в хрупкое состояние можно оценивать по формуле

$$T_{50} = T_0 + (0,4 \div 0,6) \Delta\sigma_{\text{т.р}}^{\Phi} + 0,4 \Delta\sigma_{\text{д}}^{\Phi} + 0,9 \Delta\sigma_{\text{п}} + 0,3 \Delta\sigma_{\text{д.у}}^{\Phi} - 0,7 \Delta\sigma_{\text{з}}^{\Phi},$$

из которой следует, что в ферритно-перлитных сталях наиболее сильное охрупчивание достигается при увеличении доли перлита в структуре (прежде всего при повышении содержания углерода в стали), хотя прочность увеличивается при этом незначительно.

Дисперсионное упрочнение вызывает наименьшее охрупчивание по сравнению с другими «охрупчивающими» механизмами упрочнения, а учитывая, что дисперсные частицы обеспечивают получение мелкозернистой структуры, дисперсионное упрочнение ферритно-перлитных сталей следует считать наиболее предпочтительным из всех механизмов. Единственным механизмом, который одновременно с приростом $\sigma_{\text{т}}$ вызывает уменьшение T_{50} , является зернограничное упрочнение. Более того, значительным измельчением зерна можно «перекрыть» эффект охрупчивания за счет других механизмов и достичь высокой степени упрочнения стали, сопровождающегося уменьшением склонности к хрупким разрушениям. Одновременное повышение прочностных характеристик и хладостойкости стали значительно повышают ее сопротивляемость хрупкому разрушению.

При микролегировании роль легирующих элементов проявляется главным образом в твердом состоянии в результате образования растворов внедрения или замещения; воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, раз-

мер, форму и распределение неметаллических включений, строение границ зерен, тонкую структуру; нейтрализации влияния вредных примесей.

Для обеспечения микролегирующего эффекта перед введением в сталь микродобавки необходимо предварительное раскисление металла.

Температура перехода из вязкого состояния в хрупкое $T_{кр}$ связана с размером зерна в соответствии с уравнением Холла — Петча:

$$T_{кр} = A - B \ln d^{1/2},$$

где A и B — коэффициенты, слабо зависящие от температуры.

Линейная зависимость $T_{кр}$ от $\ln d^{1/2}$ нашла экспериментальное подтверждение. Анализ полученных результатов показал, что уменьшение размера зерна на 1 балл снижает порог хладноломкости ферритно-перлитных сталей в среднем на 10–20°C. Измельчение зерна оказывает благоприятное влияние на хладостойкость не только за счет снижения уровня концентрации локальных напряжений, но и благодаря уменьшению отрицательного влияния вредных примесей, изменению микромеханизма распространения хрупкой трещины и влиянию на форму и характер распределения карбидной фазы.

Карбонитридное упрочнение сталей представляет собой способ воздействия на структуру и свойства сталей посредством образования упрочняющих наноразмерных карбонитридных фаз при легировании стали ванадием и ниобием (иногда дополнительно алюминием и титаном) в сочетании с повышенным содержанием азота (до 0,030%).

Главными факторами карбонитридного упрочнения являются: собственно дисперсионное упрочнение, измельчение аустенитного и действительного зерна стали (рис. 4.13). Вследствие этого стали с карбонитридным упрочнением обладают более высокой прочностью и наименьшей температурой перехода из вязкого в хрупкое состояние.

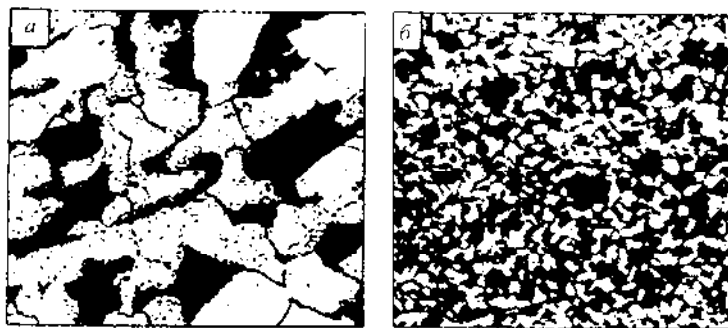


Рис. 4.13

*Действительное зерно низколегированной стали 14Г2 (а)
и стали с карбонитридным упрочнением 16Г2АФ (б) $\times 200$*

Эффективность действия карбонитридообразующих элементов зависит от их растворимости в аустените. Определяя предельную растворимость, можно установить, какое количество может раствориться, а затем выделиться в виде дисперсной фазы. Расчеты показывают, что оптимальная концентрация ванадия в низкоуглеродистой стали должна составлять до 0,12%, ниобия — до 0,06%,

титана — до 0,03%. Превышение этих концентраций нецелесообразно. Мало-растворимые примеси стремятся перейти на границы, являющиеся областями с меньшей плотностью, обогащают границы зерен и охрупчивают металл.

Среди характеристик нанокompозитной двухфазной стали, влияющих на ее служебные и технологические свойства, большое значение имеет размер аустенитного зерна и склонность его к росту. Это связано с тем, что размер исходного аустенитного зерна во многом определяет характер распада аустенита и дисперсность продуктов превращения. Рост аустенитного зерна — термически активируемый процесс, зависящий от таких факторов, как температура нагрева, длительность выдержки, а также от содержания примесей в стали и особенно от размера и объемной доли частиц второй фазы.

Карбонитриды являются эффективными «барьерами», тормозящими рост зерен аустенита при нагреве, вплоть до температуры растворения этих фаз в аустените. Вследствие этого стали с карбонитридами имеют аустенитное зерно, значительно меньшее, чем обычные низколегированные стали.

Наиболее эффективное действие карбонитридов на свойства стали достигается при сочетании двух механизмов упрочнения. Во-первых, в раствор при температуре аустенитизации должно переходить достаточное для последующего дисперсионного упрочнения количество карбонитридообразующего элемента, а во-вторых, нерастворенным должно оставаться некоторое количество фазы, необходимое для создания эффективных «барьеров», тормозящих рост зерен при нагреве. Для максимального повышения прочности стали за счет дисперсионного твердения карбонитриды ванадия должны быть полностью растворены в аустените. Однако в этом случае устраняются «барьеры», тормозящие рост зерен. Поэтому для получения мелкозернистой стали наиболее эффективно комплексное микролегирование двумя карбо- или нитридообразующими элементами, у которых температура перехода соответствующих фаз в твердый раствор различна. Такими элементами могут быть ванадий и алюминий, вводимый в литые стали для раскисления. Образующийся нитрид алюминия растворяется в аустените при значительно более высоких температурах, чем карбонитрид ванадия, что эффективно сдерживает рост зерна. При совместном использовании ванадия и алюминия карбонитриды или карбиды ванадия обеспечивают упрочнение по механизму дисперсионного твердения, а нитриды алюминия способствуют измельчению аустенитного зерна и препятствуют его росту при нагреве.

Дополнительное введение титана вместе с ванадием и алюминием может дать положительный эффект вследствие образования нитридов алюминия при более низких температурах и предотвращения выделения пленочных нитридов алюминия. Благодаря различию температур растворения карбонитридов в аустените целесообразным представляется и использование для микролегирования комбинаций «ванадий — ниобий».

Для повышения прокаливаемости и экономии дефицитных легирующих элементов стали легируют бором. Бор относится к элементам внедрения и имеет очень малую растворимость в твердом растворе ($< 0,003\%$). Поэтому фактическое содержание бора в конструкционных литых сталях обычно не превы-

шает 0,002–0,003%, так как при более высоком его содержании образуется боридная эвтектика, приводящая к снижению горячей пластичности и вязкости стали при нормальной и пониженных температурах. Увеличение прокаливаемости стали достигается только находящимся в твердом растворе бором, а избыток его выше предела растворимости в виде боридов эвтектики не увеличивает прокаливаемости. Следует отметить, что увеличение прокаливаемости за счет бора находится в обратной зависимости от содержания углерода.

В зависимости от метода раскисления и порядка введения бора при выплавке стали эффективность его влияния на прокаливаемость стали может существенно изменяться. Бор обладает высоким сродством к азоту и образует нитриды в жидкой фазе. В этом случае он не входит в твердый раствор и не увеличивает прокаливаемости стали. Слабое влияние бора на прокаливаемость наблюдается в том случае, когда микролегирование бором осуществляется присадкой ферробора в хорошо раскисленную алюминием сталь. При этом растворенный в жидком металле азот образует с бором нитриды. Свободный же металлический алюминий может образовывать нитриды только в твердом растворе при температурах менее 1200–1250°C.

Для повышения эффективности влияния бора на прокаливаемость стали необходимо перед присадкой ферробора в раскисленную алюминием сталь добавить титан, который обладает большим сродством к азоту, чем бор, и также образует нитриды в жидкой фазе. Обычно при выплавке стали с микродобавками бора вводят титана в 4–5 раз больше (в виде ферротитана), чем это необходимо для связывания азота в стали, учитывая степень усвоения титана.

Выделение боридов и карбоборидов по границам исходного зерна аустенита способствует его измельчению. Имея малую растворимость в железе, бор способен выделяться с образованием боридной фазы уже при его содержании 0,001%.

Наиболее эффективно использование бора совместно с медью. Присадка до 0,5% Cu в микролегированную (до 0,003%) сталь позволяет повысить растворимость бора в аустените и предотвратить выделение хрупкой борсодержащей фазы на границах аустенитных зерен. В сталях с более высоким содержанием бора (0,003–0,005%), дополнительно легированных медью, бориды равномерно выделяются по объему и границам зерен в виде небольших равноосных включений. Сталь с бором и медью после термической обработки обладает более высокой прочностью и особенно ударной вязкостью по сравнению с борсодержащей сталью без меди.

Исследовано влияние модификации расплавов добавками механически активированного карбида кремния (ультрадисперсные порошки) в количестве 0,01; 0,05 и 0,1% на механические и коррозионные свойства чугуна и стали.

Коррозионные свойства модифицированных образцов чугунов и сталей в кислотах улучшаются по сравнению с немодифицированными образцами в кислотах в несколько раз. Это связано с тем, что образующаяся под воздействием модифицирующих добавок пассивирующая пленка на поверхности металла очень чувствительна к химическому составу среды.

Метод введения порошков SiC позволяет сохранить дорогие легирующие металлы, используемые для получения сплавов. Нанодисперсные керамические порошки довольно дешевы и вводятся в металл в количестве $\approx 0,01\%$. Металлическая матрица упрочняется на структурном уровне. Нанодисперсные механо-активированные керамические частицы легко смачиваются в жидком металле и равномерно гомогенизируются по всему объему жидкого металла. Прочность серого чугуна при введении нанодисперсных керамических порошков SiC в количестве $0,01\%$ увеличивается на 20%, а твердость — на 10%. В износостойком чугуне удлинение увеличивается на 10–20%, а энергия раскола — на 20%.

Введение нанодисперсных керамических порошков в чугун приводит к увеличению его износостойкости. Определены оптимальные концентрации нанодисперсных керамических порошков, позволяющие получить чугунные образцы с максимальной износостойкостью.

4.4. Титан и его сплавы

Сопоставление механических свойств титана в различных структурных состояниях позволило получить следующие результаты.

В таблице 4.10 приведены механические свойства титана BT1-0 в различных структурных состояниях, а на рисунке 4.14 — кривые усталости.

Таблица 4.10

Механические свойства титана в различных состояниях

Состояние (тип структуры)	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	ψ	σ_{-1} , МПа
	МПа		%		
Исходное горячекатаное (размер зерна 15 мкм) (1)	380	460	26	60	238±1
Наноструктурное (равноосная) (2)	625	710	14	60	403±8
Наноструктурное (волокнистая) (3)	725	960	10	45	434±5
Наноструктурное (фрагментированная) (4)	915	1100	9	40	482±8

Примечание. В скобках приведен условный номер состояния.

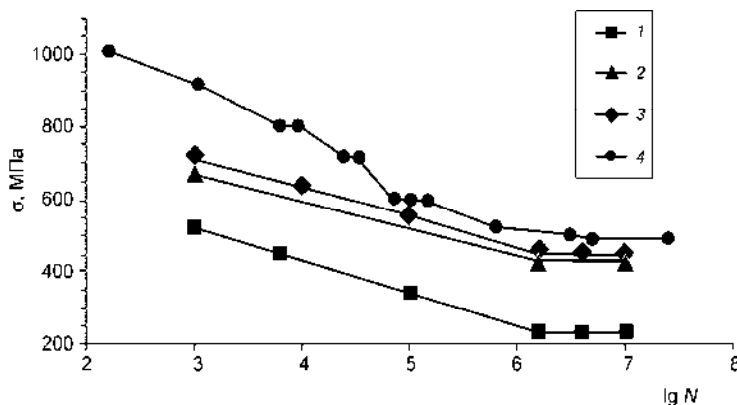


Рис. 4.14

Кривые усталости исходного (1) и наноструктурного титана с равноосной (2), волокнистой (3) и фрагментированной (4) структурами (N — число циклов нагружения)

Из таблицы 4.10 видно, что максимальными пределом выносливости и временным сопротивлением разрыву обладает титан с фрагментированной наноструктурой (состояние 4). Предел выносливости в условиях изгиба с вращением титана с такой структурой в 2 раза выше, чем титана в горячекатаном состоянии при сравнительно низкой пластичности.

Ультрамелкозернистые состояния в титане были получены сочетанием теплового РКУП и последующей термомеханической обработки. В ультрамелкозернистом состоянии 2 (табл. 4.10) наблюдается равноосная зеренная структура со средним размером зерна $0,25\text{ мкм}$ и повышенной плотностью решеточных дислокаций (до $10^{12}\text{--}10^{13}\text{ см}^{-2}$). Состояние 3 характеризуется волокнистой структурой в осевом направлении. Общая тенденция изменения сопротивления усталости — чем выше временное сопротивление разрыву, тем больше предел выносливости гладких образцов.

В состоянии поставки структура титана ВТ1-0 характеризуется равноосными зернами размером $5\text{--}7\text{ мкм}$ с плотностью дислокаций 10^9 см^{-2} , после РКУП размер элементов зеренно-субзеренной структуры составлял $0,35\text{--}0,15\text{ мкм}$, плотность дислокаций $2\cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$.

Наноструктурный чистый титан, полученный методом интенсивной пластической деформации, имеет более высокие прочностные свойства ($\sigma_{\text{в}} = 1100\text{ МПа}$) и близкие значения пластичности ($\delta = 10\%$) по сравнению с широко используемым в медицине сплавом Ti–6Al–4V. При этом циклическая прочность повышается в области как многоциклового, так и малоциклового усталости по сравнению с крупнозернистым титаном.

Наноструктурный титан имеет высокую статическую и циклическую прочность, удовлетворительные характеристики пластичности (относительное сужение и удлинение) при испытании гладких образцов. Для наноструктурного титана и его сплавов, согласно работам В. В. Столярова, была определена ударная вязкость надрезанных образцов, позволившая оценить температуру вязкохрупкого перехода и интервал температур безопасной эксплуатации материала.

На рисунке 4.15 представлена микроструктура технически чистого титана ВТ1-0 в прутке в поперечном и продольном сечениях, сформированная РКУП и последующей холодной прокаткой с $\varepsilon = 80\%$.

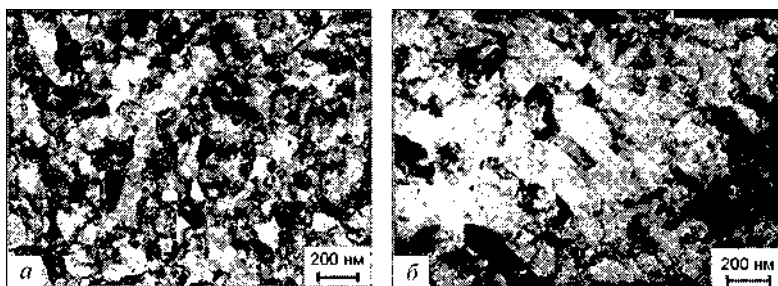


Рис. 4.15

*Микроструктура наноструктурного титана
в поперечном (а) и продольном (б) сечениях*

Результаты испытаний на ударную вязкость наноструктурного и крупнозернистого технического титана ВТ1-0 представлены на рисунке 4.16 и в таблице 4.11. Разброс значений не превышает 5%. Видно, что при комнатной и повышенных температурах ударная вязкость в наноструктурном состоянии выше, чем в исходном крупнозернистом состоянии, при этом относительная разность значений превышает ошибку измерения. При повышении температуры от комнатной до 100°C ударная вязкость титана в обоих состояниях увеличивается.

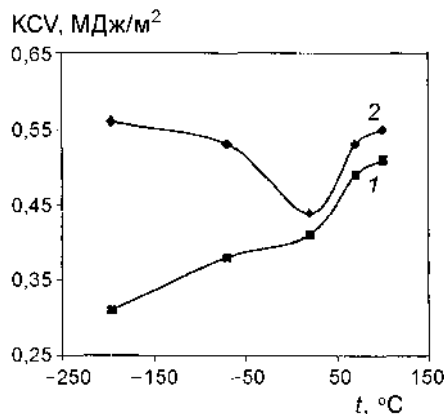


Рис. 4.16

Температурная зависимость ударной вязкости крупнозернистого (1) и наноструктурного (2) титана

Таблица 4.11

Ударная вязкость наноструктурного и крупнозернистого титана

Титан	KCV, Дж/см² при температуре испытаний, °C				
	-196	-70	20	70	100
Наноструктурный	56	53	44	53	55
Крупнокристаллический	31	38	41	49	51

Примечание. Приведены средние значения ударной вязкости по результатам испытания двух образцов.

С понижением температуры от комнатной до температуры жидкого азота ударная вязкость в крупнозернистом титане уменьшается, а в наноструктурном, наоборот, увеличивается. Отметим также, что для обоих исследованных состояний отсутствует вязкохрупкий переход, характерный, например, для низкоуглеродистых сталей.

Таким образом, в наноструктурном титане ВТ1-0, полученном методом РКУП с последующей холодной прокаткой, наблюдается аномальная температурная зависимость ударной вязкости в области низких температур.

С понижением температуры испытания ударная вязкость наноструктурного титана увеличивается и значительно превышает ударную вязкость крупнозернистого титана.

По-видимому, причиной повышения ударной вязкости наноструктурного титана является высокая объемная доля границ зерен и характер микроструктуры,

образующей барьеры для распространения трещин. Кроме того, сказывается аномальное повышение пластичности при растяжении в области низких температур.

4.5. Наноккомпозиты на основе легких металлов

Процесс пластического течения, а следовательно, и предел текучести зависят от длины свободного пробега дислокаций до «непрозрачного» барьера, т. е. границ зерен металла. Предел текучести σ_T связан с размером зерен d уравнением Холла — Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + kd^{-1/2},$$

где σ_0 , k — постоянные для данного металла.

Чем мельче зерно, тем выше предел текучести и прочность металла. Высокая прочность наноматериалов объясняется дисперсностью их зерен. Одновременно при измельчении зерна увеличивается пластичность и вязкость металла.

Уменьшение размера зерна в наноматериалах способствует проявлению низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности. Так, в нанокристаллическом сплаве Al — 3% Mg — 0,2% Sc при $T = 400^\circ\text{C}$ и скорости деформации $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ достигнутое удлинение составляет 2280%. Высокие значения пластичности получены на нанокристаллических Al–Mg — 0,22% Sc — 0,15% Zr сплавах с содержанием Mg от 0 до 4,5% в интервале температур 320–500°C и скоростей деформации 0,01–0,4 с^{-1} .

Максимальная прочность алюминиевого сплава Д16 достигается при использовании следующей последовательности операций: закалка и интенсивная пластическая деформация → естественное старение. Упрочнение на уровне предела текучести 1000 МПа достигается за счет измельчения зерна до 50 нм и деформационного старения с выделением упрочняющих частиц метастабильных фаз типа Al_2Cu и Al_2CuMg .

Износостойкость алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше износостойкости их крупнозернистых аналогов.

Физико-механические свойства основных компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12

Свойства компонентов КМ на основе алюминиевой матрицы

Тип волокна	γ , г/см ³	σ_b , МПа	E , ГПа	$(\sigma_b/\gamma g)$, км	$(E/\gamma g) \cdot 10^{-3}$, км	$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	T_{\max} , °C
Матрица из Al сплава	2,63–2,8	250–573	69–73	20	2,5	11–13	150
C	2,1–2,3	850/70	360/35	90	20	1,0–3,6	500
B	2,6	1800/330	250/140	70	10	6,0	540
SiC	2,85–2,9	1600/350	230/140	56	7	6,1	300
B·SiC	2,7–2,8	1400/320	220/180	50	—	—	—
Al ₂ O ₃	3,4	1200	260/140	34	7	—	—

Примечание. В числителе — продольные, в знаменателе — поперечные значения прочностных характеристик.

Представляет трудности равномерное распределение наноразмерных частиц SiC при введении в расплавленный алюминий. Однородному распределению способствует ультразвуковая обработка отливок.

Строение композиционного материала в виде ленты толщиной 0,5 мм, содержащей волокна бора в алюминиевой матрице, показано на рисунке 4.17. Хорошая совместимость матрицы с армирующим элементом, высокие прочностные свойства борного волокна и удовлетворительная пластичность материала матрицы определяют высокие удельные значения прочности и жесткости МКМ в сочетании с хорошей технологичностью и конструкционной надежностью изделий из этого материала.

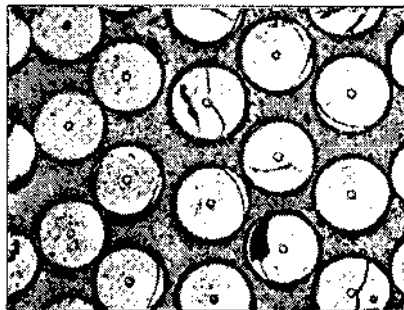


Рис. 4.17

Строение композиционного материала Al-B

Для создания металлических КМ с еще более малой плотностью применяется магний. Композиционные материалы на основе магния на 30% легче, чем сплавы алюминия. У металлических КМ на основе магния хорошие удельные свойства, стабильный температурный коэффициент линейного расширения в широком диапазоне температур, что достигается за счет комбинаций свойств матрицы и волокна и может регулироваться в зависимости от конкретных условий использования. Такие материалы можно получать в форме отливок, включая плоские плиты, трубы, прутки и изделия специальной формы.

Магний — один из легких металлов, для которого не возникает проблем взаимодействия с углеродными борными волокнами и волокнами из карбида кремния. Перспективная система «углеродные волокна — магний» обладает самыми высокими удельными характеристиками: $E_{уд} \approx 23,5 \cdot 10^3$ км, $\sigma_{уд} \approx 115$ км.

Некоторые свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы приведены в таблице 4.13.

Системы «углеродные волокна — алюминий» и «углеродные волокна — магний» перспективны для использования в авиационной технике, а также в космосе, благодаря высоким значениям удельной прочности и жесткости, малому температурному коэффициенту линейного расширения и сравнительно высокой теплопроводности.

Металлы с высокой пластичностью и прочностью хорошо совмещаются с высокопрочными и жесткими волокнами с низкой плотностью и пластичностью, образуя КМ с повышенной жесткостью и малой массой. Примером такой комбинации может быть титан, армированный волокнами бора или карбида

кремния (табл. 4.14). Однако такие системы имеют пониженную усталостную прочность из-за остаточных напряжений и химического взаимодействия между волокнами и матрицей при высоких температурах изготовления.

Таблица 4.13

Свойства металлических КМ на основе магниевой матрицы

Свойства	Магниевые сплавы	Армирующие волокна		
		С	В	Al ₂ O ₃
γ , г/см ³	1,74–1,83	1,9–1,95	2,15	2,5–2,9
σ_b , МПа	200–280	825	550	530
E , ГПа	43–45	352	150	210
$\sigma_{уд}$, КМ	15,5	115*	25	20
$E_{уд} \cdot 10^{-3}$, КМ	2,5	23*	7	8
$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	14–15	—	—	—
T_{max} , °С	—	300–320	—	—

Примечание. * Проектируемые значения свойств.

Таблица 4.14

Свойства металлических КМ на основе титановой матрицы

Свойства	Титановые сплавы	Армирующие волокна		
		В	SiC	В-SiC
γ , г/см ³	4,5	3,3–3,5	3,8–4,0	3,7–3,9
σ_b , МПа	500–1200	1500/550	1720/650	1400/550
E , ГПа	113	230	250/200	290/200
$\sigma_{уд}$, КМ	27	43	46	37
$E_{уд} \cdot 10^{-3}$, КМ	2,6	6,5	7,5	7,5
$\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	9	—	—	4,5–5,7
T_{max} , °С	490	650	700	—

Примечание. В числителе — продольные значения прочностных характеристик, в знаменателе — поперечные.

Кроме того, механическая обработка КМ на основе титановой матрицы представляет большие трудности. Недостатком этого вида КМ является также высокая реакционная способность титановой матрицы.

Влияние температуры испытания на удельные прочность и жесткость композиционных материалов показано на рисунке 4.18.

На рисунке 4.19 приведены типичные свойства композиционного материала на основе алюминиевого сплава, армированного борным волокном (с покрытием карбидом кремния). Заштрихованные области — данные разных авторов.

Прочность и модуль упругости, а также сопротивление материалов удару для однонаправленных композиционных материалов на основе алюминия, магния и титана повышаются по мере увеличения в композиции объемного содержания волокон.

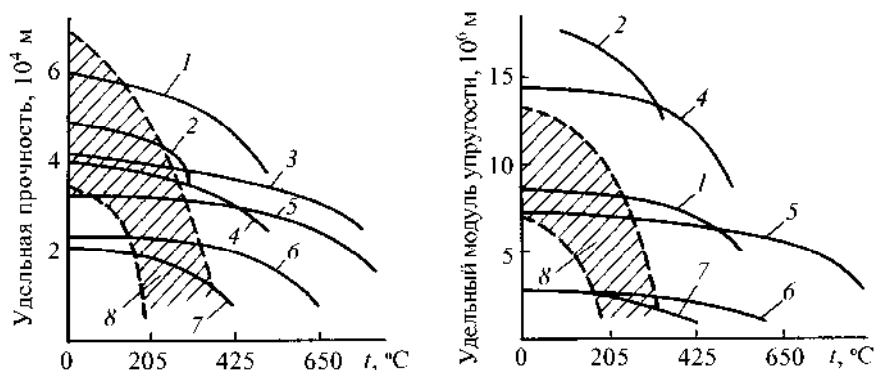


Рис. 4.18

Зависимость удельной прочности (а) и удельной жесткости (б) материала от температуры:

1 — В/Al; 2 — УВ/Mg; 3 — В/Ti; 4 — УВ/Al; 5 — SiC/Ti; 6 — Ti; 7 — Al; 8 — заштрихованная область — КМ углеродное волокно / высокопрочная сталь.

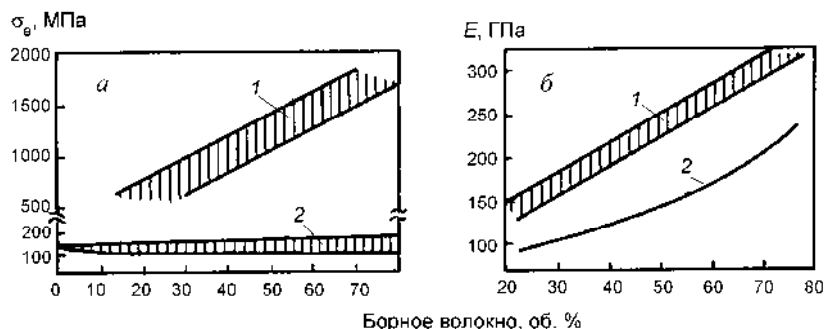


Рис. 4.19

Зависимость временного сопротивления (а) и модуля упругости (б) бороалюминиевого композиционного материала вдоль (1) и поперек (2) оси армирования от объемного содержания борного волокна

Для очень высоких температур, например в камерах сгорания реактивных двигателей, используются системы, содержащие молибденовую и вольфрамовую проволоку в матрицах из титана и суперсплавов. Наибольшей прочностью при температуре 1093°C обладает проволока из сплава W-Re-Hf-C: $\sigma_v = 2,2 \text{ ГПа}$, что в 6 раз больше прочности никелевых или кобальтовых суперсплавов при такой же температуре.

Большие перспективы открываются с развитием процессов объемного армирования металлических КМ. В частности, для металлических КМ объемное армирование дает существенный выигрыш в ударной вязкости. Система $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ трехмерного армирования поглощает почти такую же энергию удара, как и чистый металл. Армирование по толщине, обеспечиваемое трехмерной волокнистой структурой, предотвращает расслоение и ограничивает распространение трещин.

К недостаткам металлических КМ относится их сравнительно высокая стоимость и сложность изготовления. Их стоимость в настоящее время превосходит стоимость полимерных КМ в несколько раз. Совершенствование технологии позволит снизить себестоимость металлических КМ, а их уникальные свойства делают их незаменимыми в ряде конструкций.

В авиации и ракетно-космической технике наиболее широко используют КМ с борными волокнами. Детали из боропластика и бороалюминия применяют такие крупные фирмы США, как «Локхид», «Боинг», «Дженерал Дайнемикс». Из них изготавливают горизонтальные и вертикальные стабилизаторы, рули, элементы хвостового оперения, лонжероны, лопасти винтов, обшивку крыльев и др.

Области использования металлических КМ непрерывно расширяются. Помимо улучшения технических характеристик многих ответственных изделий использование металлических КМ способно обеспечить 20–30%-ную экономию массы. Современные Al–Li сплавы имеют этот показатель на уровне 10–15% (рис. 4.20).

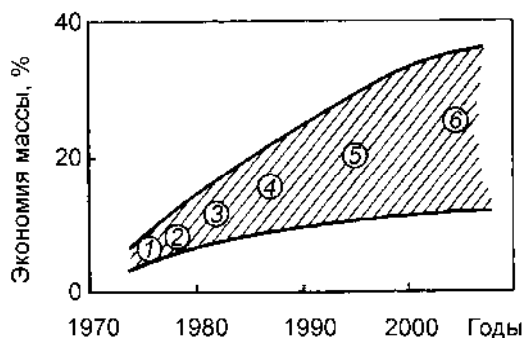


Рис. 4.20

Потенциальная экономия массы авиакосмических конструкций при использовании различных конструкционных материалов:

1, 2 — алюминиевые сплавы; 3 — Ti–10Al–2V–Fe; 4 — Al–Li; 5 — порошковые материалы; 6 — металлические КМ.

Детали из бороалюминия по сравнению с титановыми сплавами дают снижение массы на 30–40%, обеспечивая более высокую длительную и усталостную прочность при нагреве до 500°C.

Еще более эффективно применение бороалюминия в ракетно-космической технике. Его использование для изготовления крупных деталей для ракет «Атлас», космических кораблей «Аполлон», «Шаттл» позволило уменьшить их массу на 20–50%. Это, в свою очередь, увеличило полезную нагрузку, а для военных самолетов — дальность полета, объем вооружения и т. д. Снижение полетной массы истребителя F-15 на 6%, или около 1100 кг, приводит к увеличению дальности полета на 15%.

Фирма Toyota (Япония) изготовила металлические КМ для деталей автомобилестроения. Алюминий армировали смесью коротких волокон Al_2O_3 и SiO_2 (диаметр около 3 мкм и длина до 10 мкм) в различных соотношениях. С увели-

чением массовой доли волокон Al_2O_3 возрастает прочность и модуль упругости, при росте доли волокон SiO_2 повышается износостойкость. Этот материал использовали вместо никелевых сплавов для изготовления накладок поршней, что позволило поднять температуру в камере сгорания двигателя и его мощность. За счет увеличения износостойкости поршней пробег автомобиля увеличен до 300 тыс. км.

Производство таких металлических КМ, по мнению японских специалистов, откроет промышленную технологию следующего поколения.

Правильный выбор материалов с целью экономии массы летательных аппаратов играет определяющую роль. Стоимость конструкции составляет 40% для военных самолетов, 68% — для коммерческих, 19% — для космических аппаратов, 50% — для орбитального космического корабля типа «Шаттл». В космической технике экономии массы принято оценивать через стоимость вывода 1 кг массы на орбиту с учетом числа запусков. Учитывая, что отношение исходной массы к массе, доставленной на околоземную орбиту, составляет 100:1, эта величина может составлять до 30 тыс. долл./кг.

Применение КМ в конструкции космического корабля «Шаттл» позволило снизить массу на 1402 кг, в том числе за счет боропластика — на 410 кг и боралюминия — на 82 кг. Такая экономия массы позволила уменьшить затраты на вывод корабля на орбиту на несколько миллионов долларов, что заранее окупает затраты на стоимость элементов конструкции из этих материалов.

4.6. Инструментальные материалы

Условия эксплуатации изделий из наноматериалов в инструментальной промышленности, а также в разнообразных областях общего и специального машиностроения предполагают в большинстве случаев (за исключением ударных и знакопеременных нагрузок) схему сжимающих напряжений, т. е. снижение пластических характеристик здесь не так катастрофично. В общем случае повышение твердости влечет за собой увеличение износостойкости режущего инструмента и узлов трения в антифрикционных и фрикционных изделиях. Высокими эксплуатационными свойствами обладает разработанный в Институте проблем материаловедения Академии наук УССР в 1970–1980-х гг. нанокристаллический материал гексанит на основе нитрида бора ($K_{1c} \approx 15\text{--}18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), получаемый методом высоких давлений при высоких температурах и используемый для высокочистовой обработки резанием.

Проводятся исследования в области инструментальных наноматериалов (твердые сплавы, быстрорежущие стали, чистовой инструмент из нанокристаллов алмаза, новые сверхтвердые материалы и др.). Добавки нанопорошков карбида вольфрама (5–8%) к стандартным твердым сплавам повышают однородность структуры и снижают разброс значений прочности. Широко разрекламированная в начале 1990-х гг. американская технология твердых сплавов с нанокристаллической структурой, обеспечивающая повышение эксплуатационных свойств в 4 раза (при всего лишь двукратном увеличении стоимости), до сих пор, насколько известно, не получила широкого промышленного распро-

странения. Это связано с тем, что при промышленных режимах жидкофазного спекания не всегда удастся сохранить исходную наноструктуру твердых сплавов. Тем не менее опытные партии наноструктурных твердых сплавов под торговыми марками Nanalloy и Infralloy изготавливают на пилотных установках.

Следует отметить, что первоначально в американском машиностроении наноструктурные твердые сплавы предполагалось использовать для изготовления сверл в автоматических линиях автомобильной промышленности, что обеспечивало бы сокращение простоев конвейеров при переналадках.

В связи с высокими показателями твердости ($HV = 22\text{--}24$ ГПа) и трещиностойкости (≈ 10 МПа·м^{1/2}) нанокристаллические твердые сплавы считаются также перспективными для изготовления бурового инструмента, предназначенного для глубоководной морской нефтеразведки.

Образцы сверхтвердых фуллеритов (консолидированных фуллеренов C₆₀) были получены компактированием при высоких давлениях (9–13 ГПа) в интервале температур 200–1600°C. Оптимальные значения твердости этих образцов составляют 100 ГПа (в отдельных случаях до 300 ГПа), а модуль объемной упругости превышал таковой для алмаза и составлял более 500 ГПа. Эти материалы с уникальными механическими свойствами уже нашли применение для изготовления инденторов в устройствах для измерения твердости и трибологических характеристик твердых материалов, включая наноструктурные пленки.

Наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки (TiC, TiN, TiB₂, Ti(C, N), (Ti, Al)N и др.) уже давно используются во многих странах в промышленном масштабе в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающем инструменте, что повышает рабочий ресурс последнего в несколько раз. Роль однослойного покрытия из карбонитрида титана и многослойного нитридного покрытия (Ti, Al, Y)N/VN демонстрируют следующие данные (обрабатываемый материал — легированная сталь твердостью 38 HRC; скорость резания 385 м/мин; подача 0,2 мм за 1 оборот): рабочий ресурс резца без покрытия — 7 мин; резца, покрытого Ti(C, N), — 53 мин; резца, покрытого (Ti, Al, Y)N/VN, — 141 мин.

Однослойные пленки TiN и Ti(C, N) толщиной 1,5–3,5 мкм благодаря высокой коррозионной и эрозионной стойкости, а также высокому сопротивлению термической усталости оказались перспективными для покрытия форм, использующихся в литейном производстве алюминиевых сплавов.

В промышленности стали использовать нанопорошки (Al₂O₃–TiO₂, WC–Co, Cr₃C₂–Ni и др.) для получения износостойких покрытий и восстановления изношенных изделий методом газотермического напыления. Этот метод весьма производителен; твердость и износостойкость повышаются в 1,3–2 раза. Агломерированные нанопорошки для газотермического напыления изготавливают в промышленных масштабах на ряде фирм США.

В промышленности уже давно эффективно используются полировальные пасты и противоизносные препараты на основе наночастиц. Последние (например, на основе бронзы) вводят в зоны трения машин и различных механизмов, что значительно повышает ресурс их работы и улучшает многие технико-экономические показатели (например, в 3–6 раз снижается содержание СО

в выхлопных газах). На поверхности пар трения в процессе эксплуатации формируется противоизносный слой, образующийся при взаимодействии продуктов износа и вводимых в смазку наночастиц. Препараты типа РиМЕТ в промышленном масштабе производятся в России научно-производственным предприятием «Высокодисперсные металлические порошки» (г. Екатеринбург).

Для аэрокосмических технологий разработаны новые пленочные антифрикционные композиционные наноматериалы на основе TiN/MoS_2 , $\text{TiB}_2/\text{MoS}_2$, $\text{WC}/\text{аморфный углерод}/\text{WS}_2$. Эти объекты, получаемые магнетронным распылением или лазерным испарением, характеризуются, с одной стороны, значительной твердостью (около 10–20 ГПа), что обеспечивает высокую износостойкость, а с другой стороны, низким коэффициентом трения (менее 0,1), что обусловлено наличием в структуре так называемых твердых смазок (халькогенидов переходных металлов VI группы Периодической системы). Размер фазовых включений составляет менее 5–10 нм. Эти материалы могут стабильно использоваться при трении в различных средах (в вакууме, влажном воздухе, азоте и т. д.) в широком интервале температур.

Технология получения наноструктурных твердых сплавов включает синтез нанопорошков заданного фракционного и фазового состава, прессование и спекание. К настоящему времени разработаны различные способы получения нанопорошков тугоплавких металлов, карбидов и нитридов вольфрама, титана, ванадия, тантала и др. Порошки карбида вольфрама получают карбидизацией порошков металлического вольфрама или оксида вольфрама. Консолидация порошка осуществляется различными методами спекания под давлением. В таблице 4.15 приведены свойства сплава WC — 6% Co при различном среднем размере зерна карбида вольфрама.

Таблица 4.15

Свойства сплава WC — 6% Co

Свойства	Средний размер зерна WC, мкм		
	0,5–0,6	0,8–0,9	1,4–1,8
Предел прочности при сжатии, МПа	7200	6000	5500
Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа	3800	3000	2000
Твердость HV_{30}	2040	1800	1580
Абразивная износостойкость	2,78	2,08	1,26

При уменьшении среднего размера зерна карбида вольфрама прочность, твердость и износостойкость твердого сплава возрастают.

Высокую твердость, близкую к твердости алмаза, имеет диборид рения ReB_2 , который был получен при обычном давлении. Этот твердый сплав, в отличие от алмаза, при обработке сталей не приводит к образованию карбидов железа и, как следствие, к разрушению инструмента.

Создание нанокристаллической структуры на рабочей поверхности штампов для горячей штамповки способствует повышению их усталостной прочности.

Разработана технология поверхностной упрочняющей ультразвуковой обработки (УЗО) массивных деталей из инструментальных сталей для получения высокой твердости и прочности за счет создания нанокристаллических структур с размером зерна 5–10 нм. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с увеличением $\times 10^6$ показана возможность получения при УЗО нанокристаллической структуры с размером зерна 5–10 нм на глубине 15–20 мкм от поверхности обрабатываемого материала (закаленная сталь 4X5MФ1С) и микрокристаллической структуры на глубине 250–300 мкм от поверхности. Рентгеновским методом был исследован характер распределения внутренних остаточных напряжений от поверхности в глубину обработанных УЗО материалов и показано, что для закаленной инструментальной штамповой стали 4X5MФ1С уровень внутренних сжимающих напряжений составляет 800–850 МПа на глубине до 150 мкм от обработанной УЗО поверхности. Исследован предел усталостной прочности закаленной штамповой стали 4X5MФ1С на базе 10^7 циклов и показано, что после УЗО он увеличивается почти в 2 раза с 650 (до УЗО) до 1150 МПа.

4.7. Композиционная нанокерамика

Керамика — неметаллические неорганические материалы на основе кристаллических соединений неметаллов и металлов, синтезированных и консолидированных различными методами для придания заданных свойств и геометрии. Многообразие составов, структур и технологий керамических материалов предопределяет достижение широкого спектра их свойств и областей применения.

Керамика относится к структурно- и фазочувствительным материалам. Даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от исходных материалов, методов и параметров технологии, структуры и фазового состава спеченных материалов, промежуточных методов обработки и качества поверхности, методов определения свойств. Например, управляя только зернистостью структуры, можно создавать материалы на основе оксида алюминия как высокопрочные с относительно низкой термостойкостью, так и высокотермостойкие с пониженной прочностью.

Керамика относится к наиболее перспективным материалам, позволяющим получать высокое сочетание свойств и функциональных возможностей.

По сравнению с металлическими материалами тонкие технические керамики обладают ярко выраженными преимуществами в отношении жаропрочности, сопротивляемости износу и эрозии, теплоизоляционной способности, коррозионной стойкости и многих других свойств.

Во многих странах в промышленном масштабе используются наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки (TiC , TiN , TiB_2 , $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ и др.) в качестве износостойких покрытий на металлообрабатывающий инструмент. Применение таких покрытий увеличивает рабочий ресурс инструмента в несколько раз. Однослойное покрытие из карбонитрида титана

и многослойное нитридное покрытие инструмента (Ti, Al, Y)N/VN позволяют получить следующие характеристики (при обработке легированной стали твердостью 38 HRC со скоростью резания 385 м/мин и подаче 0,2 мм за 1 оборот): рабочий ресурс резца без покрытия — 7 мин; резца, покрытого Ti(C, N), — 53 мин; резца, покрытого (Ti, Al, Y)N/VN, — 141 мин.

Однако реализации многих уникальных возможностей керамики препятствует ряд ее недостатков, в частности хрупкость, малая надежность, плохая воспроизводимость свойств и трудность обработки. Существующие технологические процессы изготовления керамических изделий весьма трудоемки и при этом не всегда обеспечивают требуемый уровень эксплуатационных свойств.

Наноструктурное состояние керамики позволяет преодолеть многие из этих недостатков. Для наноструктурной керамики возможно использовать эффект сверхпластичности, который позволяет осуществлять ее пластическую деформацию (прокатку, штамповку и др.).

Современные нанокристаллические керамики имеют размер структурных составляющих до 10 нм, что способствует проявлению их сверхпластичности.

Такое поведение материала может быть объяснено с помощью существующих моделей скольжения по границам зерен. Оно связано с тем, что мелкие кристаллические зерна (образуемые наночастицами до процесса консолидации) при наложении нагрузки могут сдвигаться относительно друг друга без разрушения связей через межзеренные границы, поскольку диффузионный (атомный) перенос позволяет быстро «восстанавливать» возникающие на границе микроповреждения. Именно такая диффузионная аккомодация в приграничных областях позволяет изготавливать горячей штамповкой из нанофазных материалов изделия готовой формы (рис. 4.21). Очевидна практическая ценность такого точного формования.

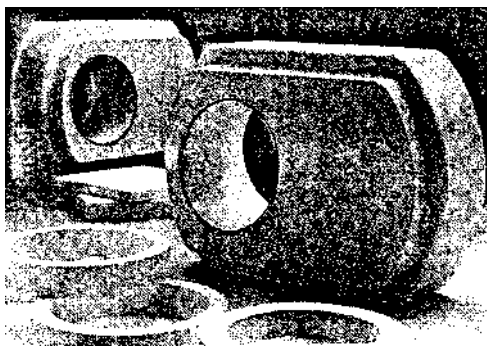


Рис. 4.21

*Готовые изделия, полученные формованием из консолидированных наночастиц
(Nanophase Technologies Corporation)*

Помимо размеров структурных составляющих не менее важной является стабильность структуры керамического материала в процессе деформирования. Рост зерен, инициируемый деформацией, должен быть минимальным. Керамические материалы, у которых наблюдается сильный рост зерен (например, в чистом оксиде алюминия), не проявляют сверхпластичности (или эффект очень

ограничен). Однако введение даже малого количества примесей, тормозящих рост зерен, например смеси порошков Al_2O_3 с Al, резко повышает показатели сверхпластичности.

Триботехнические свойства керамики могут быть существенно улучшены путем ее модифицирования наноразмерными компонентами типа фуллеренов. Модифицирование способствует повышению износостойкости керамики и снижению коэффициента трения из двух модификаций оксида алюминия — α - и γ - Al_2O_3 .

Наилучшими противоизносными свойствами обладает керамика, содержащая 0,1–0,6 мас.% фуллеренов. В этом случае интенсивность изнашивания оксидокерамики по сравнению с немодифицированным состоянием снижается примерно в 15 раз.

Технология получения керамических деталей с использованием эффекта сверхпластичности состоит из четырех основных этапов:

- выбор и получение исходного материала в виде нанокристаллического порошка заданного химического, фазового и гранулометрического состава;
- изготовление исходной заготовки нужной формы;
- изготовление штамповой оснастки и сверхпластическое деформирование;
- финишная обработка поковки, включая обработку поверхности и контроль готовой детали.

Оксид алюминия благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, и доступности — с другой, является одним из наиболее перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений с энергонапряженными условиями эксплуатации. Керамики на основе Al_2O_3 целесообразно разрабатывать для изготовления ответственных износостойких деталей машин, подвергающихся интенсивному воздействию эрозионного, абразивного и ударного характера, в том числе в агрессивных средах при высоких температурах. Однако керамика на основе Al_2O_3 с мелкозернистой структурой характеризуется хрупкостью и низкой трещиностойкостью.

Композитная керамика, полученная из смеси нанопорошка оксида алюминия с металлической фракцией ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$), практически свободна от этих недостатков, использование такого композита с 15% Al позволяет получать изделия сложной формы в виде толстостенных труб.

Разрабатывают керамические биологически активные материалы медицинского назначения для реконструкции дефектов костных тканей, изготовления имплантатов, несущих физиологические нагрузки. Например, прочность фиксации титановых имплантатов с фосфатно-кальциевым покрытием в 4 раза выше, чем таковая для имплантатов без покрытия. Фосфатно-кальциевые цементы уже широко применяются в стоматологии и костной хирургии.

Керамики на основе алюминидов титана являются перспективными материалами для применения в авиакосмической промышленности благодаря высоким жаропрочности и модулю упругости, однако недостаток алюминидов титана заключается в низкой пластичности (1–3%). Методом всесторонней изотер-

мическойковки получены интерметаллиды с размером зерен 100–500 нм, обладающие высокой пластичностью при комнатной температуре (10–20%). Рост пластичности таких алюминидов титана при комнатной и повышенной температурах обусловлен повышенной релаксационной способностью границ зерен, которые благодаря этому способны обеспечить релаксацию напряжений в вершине дислокационных скоплений. Это значительно облегчает прокатку сплавов при комнатной температуре для изготовления листовых и фольговых заготовок.

4.8. Наноккомпозиты на основе полимеров

Полимерные наноккомпозиты — это системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), погруженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики композитов (в отношении к плотности) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта.

В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. При уменьшении размеров наполнителя наблюдается улучшение свойств наполнителя (усиливающего элемента) за счет снижения его макроскопической дефектности. В целом физические свойства композита не могут превосходить свойств чистых компонентов. Это не является правилом для наноккомпозитов — структурированных материалов со средним размером одной из фаз менее 100 нм.

Наноккомпозиты из керамики и полимеров. Основные структурные параметры наночастиц — их форма и размер. Физические, электронные и фотофизические свойства наночастиц и кластеров, определяемые их чрезвычайно высокой удельной поверхностью (отношением поверхности к объему), значительно отличаются от свойств как блочного материала, так и индивидуальных атомов. Например, если размер кристалла золота уменьшается до 5 нм, температура плавления существенно снижается. Свойства конечного наноккомпозиционного материала зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика.

Очень многие материалы — от металлов и керамик до биоминералов — состоят из неорганических наночастиц (оксидов, нитридов, карбидов, силикатов и т. д.). Они входят в состав и наноккомпозитов на основе различной керамики и полимеров. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов — основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Очень важно контролировать в них степень микрофазного разделения.

Материалы с сетчатой структурой. Наибольшие успехи в получении этих наноккомпозитов были достигнуты золь-гель технологией, в которой исходными компонентами служат алкоголяты некоторых химических элементов и органические олигомеры. В результате образуется керамика из неорганиче-

ской трехмерной сетки. Поскольку золь-гель реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах мономера и алколюлятов неорганического предшественника $M(OR)_n$, не требует высокой температуры, в реакционные схемы удается включать органические соединения как в виде активных олигомеров, так и готовых полимеров.

В качестве органического компонента используют многие соединения (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиеи и полиметилметакрилат) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией. Можно создать, скажем, высокодисперсные нанокомпозиаты на основе полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана с включенными в неорганическую сетку олигомерами.

Методов проведения золь-гель реакции несколько. Дж. Марк, например, предложил осуществлять гидролиз и конденсацию в набухшей полимерной матрице. В ходе такой реакции образуются взаимопроникающие органическая и керамическая сетки, что обеспечивает уникальные механические свойства конечного материала.

Существует также метод синтеза, в котором полимеризация и образование неорганического стекла протекают одновременно. За счет этого расширяется класс используемых мономеров, кроме того, при сушке конечного продукта не происходит заметной усадки, как в способе Дж. Марка.

Нанокомпозиаты на основе полимеров и керамик сочетают в себе качества составляющих компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров, и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря такому сочетанию улучшаются многие свойства материала по сравнению с исходными компонентами. Очевидно, что в ближайшее время они найдут применение в качестве специальных твердых защитных покрытий и для неорганических, и для полимерных материалов, а также как световоды и оптические волокна, адгезивы, адсорбенты и, наконец, как новые конструкционные материалы.

Слоистые нанокомпозиаты. Их чаще всего создают на основе керамики и полимеров, но с использованием природных слоистых неорганических структур, таких как монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинах. Слои монтмориллонита толщиной ≈ 1 нм в ходе реакции ионного обмена насыщают мономерным предшественником с активной концевой группой (бутадиеиом, акрилонитрилом, эпоксидной смолой и др.), а затем проводят полимеризацию.

Так получают слоистые нанокомпозиаты с высоким содержанием керамики. Эти материалы характеризуются высокими механическими свойствами, термической и химической стабильностью. Значительно улучшает механические и барьерные свойства полимера даже небольшое количество алюмосиликата. Так, по сравнению с чистым полиимидом влагопроницаемость полиимидного нанокомпозиата, содержащего всего 2 мас.% силиката, снижается на 60%, а коэффициент термического расширения — на 25%. Основная проблема при создании слоистых нанокомпозиатов на основе глин и тому подобных кера-

мик — обеспечить равномерное раскрытие слоистых структур и распределение мономера по материалу.

Наноккомпозиты, содержащие металлы или полупроводники. Эти материалы привлекают внимание уникальными свойствами входящих в их состав кластеров, образованных разным количеством атомов металла или полупроводника — от десяти до нескольких тысяч. Типичные размеры такого агрегата — от 1 до 10 нм, что соответствует огромной удельной поверхности. Подобные наночастицы отличаются по свойствам как от блочного материала, так и индивидуального атома или молекулы, причем полупроводниковые особенно сильно, даже если размер частицы достигает сотен нанометров. Так, при переходе от нанокристалла CdS к макрокристаллу ширина запрещенной зоны уменьшается от 4,5 до 2,5 эВ, время жизни на нижнем возбужденном уровне увеличивается от пикосекунд до нескольких наносекунд, от 400 до 1600°C повышается температура плавления. Нелинейные оптические свойства нанокластеров позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации.

Наночастицы проявляют также суперпарамагнетизм и каталитические свойства. При использовании кластеров металлов в качестве катализаторов наночастицы стабилизируют, например, в растворе с помощью поверхностно-активных соединений или на подложке из полимерной пленки. Несмотря на сравнительно невысокую термическую стабильность, полимерные материалы довольно часто служат матрицей, фиксирующей нанокластеры. В зависимости от того, какие свойства хотят придать конечному продукту, используют либо прозрачный полимер, либо проницаемый, либо электропроводящий и легко перерабатываемый.

Металлические (и полупроводниковые) нанокластеры можно приготовить по-разному: испарением или распылением металлов, восстановлением их солей и другими способами. В одной из первых работ кластеры серебра, золота или палладия размером 1–15 нм были диспергированы в пленку полистирола (или полиметилметакрилата) в ходе полимеризации жидкого мономера, в который предварительно осаждался металл из паров. Судя по структурным исследованиям, металлические кластеры при этом объединяются в агломераты разной величины — вплоть до нескольких десятков нанометров. Похожую структуру имеют композитные пленки, полученные одновременным осаждением паров металла и плазменной полимеризацией бензола или гексаметилдисилазана.

Полимерные металлсодержащие наноккомпозиты синтезируют совместным осаждением паров металла и (или) полупроводника и активного предшественника (*пара*-циклофана) с последующей его полимеризацией.

Молекулы *n*-циклофана, проходя через пиролизную зону (600°C), превращаются в активный интермедиат, который осаждается на холодной подложке вместе с атомами металла или молекулами полупроводника. Затем в реакции термической полимеризации или фотополимеризации образуется поли-*n*-ксилилен (или его производные), а в полимерной матрице возникают неорганические наночастицы или кластеры размером от 1 до 20 нм (в зависимости от химической структуры предшественника и условий полимеризации). Частицы,

характеризующиеся довольно узким распределением по размерам, в основном локализованы в аморфных областях полимера и организованы в сверхрешетку. Это обуславливает многие чрезвычайно важные электрофизические свойства нанокompозита.

Такой способ имеет целый ряд преимуществ по сравнению с другими: позволяет получать тонкие пленки, содержащие атомы разных металлов и других веществ (например, фуллерен C_{60}); легко варьировать концентрацию компонентов; создавать нанокompозиты высокой чистоты.

Синтезированные этим методом нанокompозиты на основе разных металлов или полупроводников и поли-*n*-ксилилена обладают необычными фотофизическими, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами. Все они определяются концентрацией неорганической составляющей. При низком содержании металла наночастицы не взаимодействуют между собой, поскольку разделены матрицей. В этом случае электросопротивление исследуемых пленок максимально и составляет 10^{12} Ом. Если концентрацию металла увеличить настолько, чтобы возникла перколяция — обмен зарядами между его наночастицами, — сопротивление образцов может снизиться до 100 Ом.

Металлсодержащие полимерные нанокompозиты с такими крайними свойствами по-разному проявляют себя и в каталитических реакциях. Так, при низком содержании палладия в композиционном материале в катализируемой этим металлом изомеризации 3,4-дихлорбутена *цис*-1,4-изомера образуется в 10 раз больше, чем *транс*-формы. При высокой концентрации палладия выход *транс*-формы увеличивается втрое. В магнитном поле такой полимерный нанокompозит ведет себя подобным образом. Так, при высоком содержании в нем железа магнитосопротивление на 40% ниже, чем при низкой концентрации.

Композитная пленка с наночастицами оксида свинца проявляет очень высокую чувствительность к аммиаку, содержащемуся в атмосфере. В его присутствии электрическая проводимость пленки меняется на несколько порядков величины в области концентраций аммиака, измеряемых миллионными долями. Примечательно, что эти изменения обратимы: если аммиак удалить из атмосферы, проводимость пленки возвращается к исходной величине.

Металлополимеры получают несколькими методами: термическим разложением металлсодержащих соединений в растворе (расплаве) полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей.

Введение в полимерную матрицу металлических частиц с размерами большими, чем расстояние между цепями, сшивками и кристаллическими блоками, приводит к нарушению структуры полимера и ухудшению свойств композита. С уменьшением размеров частиц металла и полимера меняются свойства как исходных компонентов, так и композиционного материала. Изменение доли границ раздела позволяет менять свойства материала. Металлические на-

ночастицы наполнителя приводят к реорганизации надмолекулярной структуры полимерной матрицы.

Разработана прогрессивная технология сухого прессования керамических нанопорошков с применением ультразвукового воздействия и регулирования сил трения в объеме прессовки.

Композиты на основе политетрафторэтилена, модифицированные оксидными нанопорошками, имеют бóльшую износостойкость, нежели традиционные антифрикционные материалы (табл. 4.16).

Таблица 4.16

Механические и трибологические свойства модифицированного оксидами ПТФЭ

Состав	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Скорость изнашивания, мг/ч	Коэффициент трения
ПТФЭ	20–22	300–320	70–75	0,04
ПТФЭ + MoS ₂	18–20	160–180	40–45	0,20–0,30
ПТФЭ + 2 мас.% Al ₂ O ₃	20–25	300–320	0,4–1,2	0,18–0,20
ПТФЭ + 2–5 мас.% MgO · Al ₂ O ₃	18–22	300–310	0,6–3,4	0,17–0,19
ПТФЭ + 2–5 мас.% 2MgO · Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	22–23	310–320	3,0–5,4	0,18–0,19

Например, композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, упрочненные наночастицами высокомодульных тугоплавких веществ, характеризуются высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью.

Слоистые наноматериалы получают различными методами физического осаждения из газовой фазы (PVD) и химического осаждения из газовой фазы (CVD). Полученный методом CVD многослойный наноламинат Mo–W толщиной 50 мкм состоял из слоев молибдена и вольфрама толщиной 4 нм. Твердость и предел прочности этого материала в 15 раз превышают аналогичные характеристики сплава соответствующего состава. Многократным повторением цикла «вакуумная диффузионная сварка — прессование — прокатка» получены наноламинаты Fe–Ag и Fe–Cu с толщиной слоев 20 нм.

Для получения наноструктурных покрытий используют различные методы: плазменное нанесение покрытий, физическое осаждение из газовой фазы (PVD), магнетронное напыление, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), электролитическое осаждение и другие методы.

Исследования трибологических характеристик детонационных покрытий из наноструктурных (с размером зерна карбида вольфрама 17 нм) и крупнозернистых порошков твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтом показали, что для наноструктурного покрытия предельная нагрузка, при которой наблюдается катастрофическое разрушение поверхности, на 20% выше, чем у крупнозернистого покрытия. Коэффициент трения наноструктурного покрытия на 40–50% меньше, чем для крупнозернистого покрытия.

Методом плазменного напыления и лазерного оплавления получены износостойкие металлокерамические покрытия с ультрадисперсной упрочняющей фа-

зой оксида алюминия для тяжело нагруженных узлов трибосопряжений. По критериям износостойкости, задиростойкости и антифрикционности разработанные покрытия значительно эффективнее твердого электролитического хромирования, а по экономическим показателям в условиях серийного производства и по экологии процесса — существенно лучше. Например, нанесение таких покрытий на внутреннюю цилиндрическую поверхность корпуса роторно-пластинчатого насоса для перекачки травящего раствора в производстве печатных плат позволило в условиях серийного производства повысить ресурс работы насосов более чем в 20 раз.

Благодаря высоким механическим свойствам и высокой теплопроводности нанотрубки используют в качестве армирующего материала для эпоксидной смолы. Добавление всего 1 мас.% нанотрубок к эпоксидной смоле увеличивает теплопроводность на 70% при 40 К и на 125% при комнатной температуре. Одновременно существенно увеличиваются механические свойства. При содержании всего 2 мас.% нанотрубок твердость эпоксида увеличивается в 3,5 раза.

Нанокomпозиционные материалы получают также на основе **блок-сополимеров**, т. е. не одинаковых, а разных полимерных молекул. Соединяясь друг с другом, они образуют блок, или домен, многократно повторяющийся в полимерной цепочке. Каждый из доменов — это своеобразный реактор, в одной из микрофаз которого и возникают неорганические нанокластеры. Их размеры ограничены величиной реактора. Он позволяет получать разные надмолекулярные структуры в зависимости от химического строения блок-сополимера и его состава. В числе таких структур — ламеллярная, гироидная, колончатая, кубическая, перфорированная ламеллярная и двойная алмазная, причем две последние — в нестабильном состоянии, а остальные — в стабильном. Необходимо отметить, что по мере того, как увеличивается содержание в сополимере одного блока относительно другого, все больше возникает структур с повышенной кривизной поверхности наночастиц. Особый интерес представляют взаимопроникающие гироидная и двойная алмазная структуры, в которых микрофаза, обогащенная металлом или полупроводником, может формировать непрерывные взаимопроникающие сетки. Метод эффективен при использовании двойного блок-сополимера — из стирола и 2-винилпиридина. В этом случае прозрачные пленки сополимера отливают из раствора, содержащего соли серебра, меди, кобальта или кадмия с последующим их восстановлением до чистого металла или его сульфидов. В результате образуются ламеллярные, колончатые и сферические структуры с регулируемым размером нанокластера.

Органическими компонентами для синтеза блоксополимера могут служить норборненовые мономеры, в один из которых внедряют ионы золота, серебра, кадмия или цинка. Норборнены, являющиеся циклическими соединениями с двойной связью, отличаются высокой реакционной способностью. Под действием катализатора они подвергаются перегруппировке, в результате образуется линейный полимер (такую реакцию называют метатезисом с раскрытием цикла). В ходе реакции полимеризации одновременно образуются и домены металлов (или полупроводников) размером в несколько нанометров. Изме-

няя относительную длину полимерных блоков, можно создавать, как и предыдущим способом, неорганические структуры разной морфологии. Полученные материалы оптически прозрачны, высоко проницаемы для низкомолекулярных веществ, а потому пригодны для использования в качестве оптических и люминесцентных микроприборов, катализаторов и т. д.

Молекулярные композиты. Идея создания молекулярных композитов, построенных из гибкой полимерной матрицы и жестких, тоже полимерных, волокон, возникла в конце 1970-х гг. Ожидалось, что по сравнению с традиционными в этих композиционных материалах не будет внутренних дефектов в усиливающих жестких элементах, проявятся больший усиливающий эффект (за счет высокого отношения длины жесткого сегмента к его сечению), высокая адгезия между матрицей и волокном и другие преимущества. Все это могло обеспечить существенное улучшение механических и тепловых свойств материала при сохранении его перерабатываемости.

В начале 1980-х гг. молекулярные композиты пытались получать, смешивая растворы жесткого и гибкого полимеров (например, полибензо-*бис*-тиазола и полибензимидазола в метансерной кислоте или полиамидимида и полиэфиримида в диметилацетамиде), которые образовывали тройную систему. Оказалось, что фазовое поведение полимерного раствора жестких стержнеобразных молекул и гибкой матрицы зависит от энтропии смешения. Если она неблагоприятна, происходит микрофазное разделение компонентов, резко уменьшается объемная доля изотропной фазы по мере увеличения длины жестких сегментов.

В результате значительно снижается усиливающий эффект по сравнению с системами, в которых жесткие сегменты распределены по всему объему матрицы случайным образом.

Для подавления фазового разделения можно использовать несколько способов.

1. Включать в жесткую молекулу гибкие боковые группы, которые дополняли бы по химической структуре функциональные группы в гибком клубке. Это обеспечит благоприятную энтропию смешения и возникновение водородных связей между жесткими и гибкими сегментами.

2. Повышать энтропию смешения за счет использования близких по химической структуре компонентов.

3. Синтезировать материалы, в которых жесткие сегменты и гибкая матрица связаны химически.

Используя последний способ, Ф. Харрис синтезировал тройной блок-сополимер на основе полиимида и полиамида нейлона-6. Единичный блок построен из ковалентно связанных, как в молекуле, трех фрагментов — центрального полиимидного с жесткими цепями и примыкающих к нему по краям гибких полиамидных цепей. Контролируемая в процессе синтеза масса полиимидного фрагмента в образцах составляла $1,2 \cdot 10^4$ г/моль, а степень полимеризации — 14–15. Длина имидной части макромолекулы в наиболее вытянутой конформации не превышала 35–40 нм. Масса же полиамидных элементов была несколько больше — около 10^5 г/моль. Механические и теплофизические свойства ма-

териала оказались улучшенными по сравнению со свойствами исходных полимеров. Это обеспечивалось особенностями его структуры, а именно совмещением полиамидных и жестких полиимидных фрагментов в аморфных областях.

Интерес к молекулярным композитам чрезвычайно велик, и работы ведутся по разным направлениям: подбору смесей, поиску сополимеров, созданию материалов на основе аморфных и жидкокристаллических полимеров.

Синтез «умных» полимерных наноматериалов основан на молекулярном распознавании и упорядочении составляющих элементов с последующей самосборкой функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий — вандерваальсовых и электростатических сил, водородных связей и т. д.

В живом мире много примеров подобной самоорганизации: это вирусы, рибосомы, белковые волокна, мембраны, ферментные комплексы. Все они не синтезируются целиком, а собираются из макромолекулярных субъединиц. Так, одинаковые белковые молекулы, взаимодействуя между собой за счет слабых сил, образуют геометрически регулярные структуры (спирали, кольца, гексагональные формы), которые упаковываются в плоские слои или трубки. Похожим образом можно реконструировать *in vitro* вирус табачной мозаики, просто смешав в растворе вирусный белок и РНК: сначала возникают белковые структуры в виде двойных колец, а затем они «наннизируются» на молекулу РНК. Так постепенно строится вирусная частица — длинный стержень, в котором спирально закрученная РНК заключена в цилиндр из одинаковых белковых молекул.

Идею о том, что самоорганизация свойственна не только биополимерам, но и синтетическим макромолекулам, удалось подтвердить В. Перчеку, который смоделировал процессы самосборки, характерные для вируса табачной мозаики. Однако он использовал в экспериментах не вирусный белок, а соединения на основе производных галиковой кислоты, имеющие жесткие секторообразные фрагменты в боковых цепях. Некоторые из них способны к самосборке в надмолекулярные цилиндры, которые, в свою очередь, организуются или в двумерную упорядоченную, или неупорядоченную жидкокристаллическую колончатую фазу. «Умные» материалы, чувствительные к разным внешним воздействиям — химическому составу окружающей среды, изменениям температуры и давления, электрического или магнитного поля и т. д., смогут найти широкое практическое применение.

Для синтеза оптических материалов применяют радиационные технологии: ядерных микрофильтров (ЯМ) и вторичных металлических структур на их основе (игольчатых структур — ИС); шероховатых поверхностей на основе спеченных радиационно-модифицированных полимеров; микропористого допированного и затем γ -облученного полиметилметакрилата (ПММА).

На основе этих материалов возможна разработка сверхминиатюрных элементов оптических схем, сенсоров, индикаторных матриц для генерации спектров гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и т. д. Высокая стабильность функциональных свойств и характеристик вновь синтезированных материалов, определяемая природой радиационного воздействия, позволяет рас-

смаатривать эти микроструктуры в качестве перспективных материалов для атомной и космической техники.

Разработаны научно-технические основы технологии изготовления и исследованы закономерности взаимодействия света в спектральном диапазоне 0,4–50 мкм с поверхностью синтезируемых ЯМ и ИС. В случае ЯМ величина коэффициентов диффузного отражения света возрастает до 0,9. При этом наблюдается снижение интенсивности «зеркальной» компоненты отраженного света. В спектрах ИК ЯМ зафиксировано появление полосы «фона» в области волновых чисел 4000–2000 см⁻¹, спектральная форма которого удовлетворительно может быть описана в рамках модели Рэлея — Ганса.

Для ИС значения коэффициентов диффузного отражения в исследованном диапазоне длин волн снижаются до 1–2%. Также наблюдается уменьшение интенсивности «зеркальной» компоненты отраженного света. При изучении ИК-спектров зарегистрирован эффект усиления поверхностью ИС-сигнала от органических загрязнений (предположительно, фрагменты полимерных цепей полиэтилентерефталата — ПЭТФ). Величина коэффициента усиления равна ≈ 8, возможно, природа эффекта обусловлена действием «электромагнитного» механизма усиления интенсивности колебательных линий.

Основные преимущества полимерных композиционных материалов:

- высокая удельная прочность в широком интервале температур;
- коррозионная и химическая стойкость;
- эстетичность, легкость доставки и монтажа;
- хорошая окрашиваемость.

Полимерные наноккомпозиты используют для защиты поверхностей от воздействия агрессивных сред, что позволяет увеличить срок эксплуатации изделий.

Активно развивается направление производства динамических термоэластопластов (ДТЭП). ДТЭП — это полимерные композиционные материалы на основе смесей термопластичных полимеров и каучуков, модифицированных нанонаполнителями. Термин «термоэластопласт» (ТЭП) означает, что при высоких температурах (200°C) материал перерабатывается как обычный термопласт, а в интервале –65...+130°C ведет себя, как прочная резина (эластомер). ДТЭП обладают по сравнению с резиной повышенной озоностойкостью, маслостойкостью, устойчивостью к высоким температурам и более высокими физико-химическими показателями и низким удельным весом, что уменьшает вес изделия и повышает сроки эксплуатации.

ДТЭП, в отличие от резин, можно перерабатывать на современном высокопроизводительном перерабатывающем оборудовании для пластмасс методами формования, экструзии, литья под давлением с малыми технологическими потерями, поэтому процесс изготовления изделий из них значительно производительнее и дешевле, чем из резин.

ДТЭП обладает характеристиками как вулканизированной резины, так и конструктивными свойствами термопластов. Изменением соотношения каучуков и термопластов, используемых для изготовления ДТЭП, можно добиться на изготовленных из них изделиях нужных показателей от резины до пластика.

Существенным недостатком резин является необходимость их вулканизации, которая является наиболее длительной и трудоемкой операцией, требующей специальной оснастки. ДТЭП лишены этого недостатка.

Преимуществом ДТЭП является их пригодность для вторичной переработки, в отличие от резин после вулканизации.

Области применения термоэластопластов разнообразны. Рынок потребителей составляют предприятия:

- автомобильной, авиационной и других отраслей машиностроения (уплотнители для окон, двери, капота, багажника, детали амортизаторов, гибкие патрубки в системе двигателя, уплотнители для тяг и валов, подкапотные детали, детали интерьера в салоне и т. д.);

- кабельной и электротехнической промышленности (изоляция кабелей и электропроводов);

- строительства и предприятия бытовой техники (кровельные, уплотнительные и гидроизоляционные материалы в гражданском и промышленном строительстве).

Порошки фуллеренов и нанотрубок являются эффективными модификаторами таких полимеров, как полистирол.

Керметные нанокомпозиты на основе Al_2O_3 с добавками Fe и FeCr (размер кристаллитов 40–60 нм) могут быть изготовлены механохимическим синтезом с последующим горячим изостатическим прессованием. Эти материалы, обладая твердостью 10–15 ГПа и трещиностойкостью 7–9 МПа·м^{0,5}, могут рассматриваться как перспективные для изготовления низко- и высокотемпературных узлов трения. Многофазные оксидные и безоксидные нанокомпозиты рассматриваются также как перспективные жаропрочные материалы. Эвтектические композиты типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{--ZrO}_2$ с размером зерен менее 100 нм характеризуются высокой стабильностью механических свойств: при 20°C $\sigma_{\text{в}} = 1,2$ ГПа, при 1200°C $\sigma_{\text{в}} = 1$ ГПа. Высокая температурная прочность нанокомпозитов на основе SiC с различными добавками позволяет использовать их для создания газотурбинной техники.

Особый интерес в качестве наполнителей полимеров для получения композитов с высокими показателями специальных свойств (антифрикционных, электрических, магнитных и т. д.) представляют металлоуглеродные волокна (Me–УВ), содержащие металлы подгруппы железа или их сплавы. Отличительной особенностью данных Me–УВ является наличие в их составе высокодисперсных металлов с размером частиц 3–20 нм и наноразмерного структурно упорядоченного углерода с $d_{0,02} = 0,335$ нм и $d_{0,02} = 0,344$ нм, образование которого происходит в результате каталитического воздействия высокодисперсных металлов. Присутствие в структуре углеродных волокон микронного размера (диаметр волокна составляет порядка 6–8 мкм) наноразмерных фаз металлов и углерода придает данным волокнам комплекс новых свойств, присущий наноразмерным объектам. Использование таких волокон для наполнения полимеров позволяет получать композиционные материалы с улучшенными свойствами.

Наноструктурные наполнители используют для повышения прочностных свойств и износостойкости полимерных материалов. Благодаря высокой энер-

гии поверхности таких наполнителей удастся достичь более мелкой и однородной структуры полимеров, позволяющей повысить их прочность и износостойкость.

В работе В. Е. Панина с сотрудниками (Томский университет) для повышения свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в качестве наполнителя использовали ультрадисперсный порошок ZrO_2 , полученный методом плазмохимического синтеза, а также порошок графита и углеродное нановолокно (УНВ). Смешение полимерного порошка и наполнителя проводили в установке со смещенным центром симметрии. Давление прессования составило 10 МПа.

Для образцов из СВМПЭ без наполнителя надмолекулярная структура характеризуется преимущественной ориентацией и волокнистым строением. В случае введения наполнителя ZrO_2 на поверхности скола фиксируются структуры меньшего размера и имеющие форму, близкую к глобулярной. Частицы наполнителя не были равномерно распределены по объему матрицы, а преимущественно располагались по границам глобулей, проявляясь на изображении в виде нитевидных образований.

Прочность при растяжении при введении наполнителя возрастает, но одновременно снижается относительное удлинение (табл. 4.17).

Таблица 4.17

Механические характеристики объемных образцов

Материал	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %
СВМПЭ	26	520
СВМПЭ + 3% ZrO_2	22	280
СВМПЭ + 2–10% УНВ	34–36	290–320

Таким образом, эффективным способом повышения комплекса физико-механических свойств объемных материалов на основе СВМПЭ является добавление модификаторов из УД-порошков диоксида циркония, графита и углеродного нановолокна. Введение керамических наполнителей в СВМПЭ приводит к увеличению прочности и износостойкости по сравнению с образцами из чистого СВМПЭ. При добавлении графита и углеродного нановолокна снижается коэффициент трения.

В каждом отдельном случае необходимо определение оптимальной объемной доли модификаторов.

Одним из основных недостатков пластмасс, широко используемых в разнообразных отраслях промышленности — от самолетостроения до производства бытовых товаров, — является горючесть, постоянно создающая серьезные проблемы при их применении. Проблемы не сводятся только к пожарной безопасности, поскольку продукты сгорания полимеров часто представляют собой ядовитые и вредные вещества. Огнестойкость пластмасс может быть значительно повышена введением в них диспергированных неорганических наполнителей из наноразмерных порошков. Например, тепловыделение при образовании термопластических и термореактивных полимерных материалов может быть снижено

на 40–60% путем введения всего 2–6 мас.% наноразмерного наполнителя из силикатных глин (наполнитель вводится в виде слоев или дисперсии).

Наноразмерная структура слоя наполнителя улучшает его характеристики, поскольку он не только замедляет горение, но и препятствует выделению летучих соединений, образующихся при разложении полимера. Снижение горючести может быть доведено до самозатухания пламени.

Наноккомпозиты, используемые в автомобильной промышленности США, Японии и ряда других стран, имеют меньший вес и более высокую прочность. Наноккомпозиты состоят из обычных полимеров, армированных диспергированными в них наночастицами (рис. 4.22).

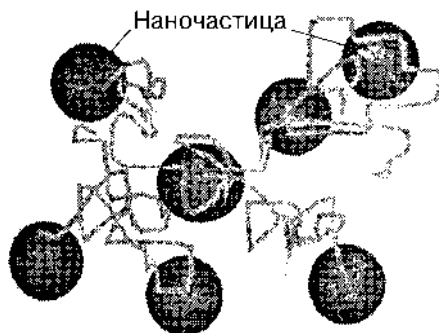


Рис. 4.22

*Структура полимерного материала,
армированного наночастицами*

В принципе, детали из таких материалов можно легко изготавливать (с очень высокой точностью) экструзией или формованием. Такие материалы почти не уступают металлам по жесткости и прочности, но они значительно легче. По коррозионной стойкости, звукопоглощению, монолитности и способности к переработке наноккомпозиты превосходят традиционные материалы. Для расширения их производства требуется разработка методов диспергирования частиц в объеме полимера, а также методов изготовления деталей из таких материалов.

Применение высокопрочных и легких наноккомпозитов должно способствовать существенной экономии бензина и снижению выброса в атмосферу диоксида углерода.

Разработаны композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза. Детонационные наномалмазы (НА) впервые были синтезированы российскими учеными взрывчатым разложением смесей мощных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом в неокислительной атмосфере. Такие взрывчатые составы одновременно являются источником энергии и углерода.

НА сочетают в себе наноразмерность (4–6 нм), химическую стойкость ядра и химическую активность периферической оболочки.

После взрыва заряда ВВ получают первичный углеродный материал — алмазосодержащую шихту (АШ), в состав которой входят собственно НА, гра-

фитообразные структуры и техногенные загрязнения (металлы, их оксиды и карбиды). НА получают химической очисткой АШ, однако и сама АШ также может быть использована в различного рода композиционных материалах, в том числе в эластомер-алмазных и полимер-алмазных композициях.

В работах В. Ю. Долматова показана эффективность введения наноалмазов в эластомерные и полимерные матрицы для повышения их упруго-прочностных и триботехнических характеристик.

Введение наноалмазов в бутадиен-нитрильный каучук существенно повысило морозостойкость и износостойкость уплотнительной резины — наиболее распространенного материала этого предназначения.

В таблице 4.18 приведены результаты определения износостойкости полимерных материалов с добавкой АШ.

Таблица 4.18

Износостойкость полимерных образцов с добавкой АШ

Материал	$S_{\text{изн}}$, мм ² , при содержании АШ, %			
	0	1,0	1,5	2,0
Полиакриламид	13,2	12,4	—	10,3
Полиметилметакрилат	13,5	—	11,3	—
Полиэтилен	11,9	9,8	9,1	—
ПТФЭ марки Ф-4	84,2	31,0	—	18,2

Образцы готовились смешиванием на мельнице ударного типа с последующим формованием и спеканием. Испытания проводились на машине трения СМТ-1 по схеме «цилиндры с перекрещивающимися осями» при нагрузке 1,5 кг, скорости скольжения 0,78 м·с⁻¹. Износостойкость определялась по площади лунки износа образца ($S_{\text{изн}}$) после испытания в течение 3 мин. Для политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф-4 нагрузка составляла 3,74 кг, время испытания — 18 мин. Как видно из таблицы 4.18, с увеличением содержания АШ износостойкость материалов растет. Наиболее значимый результат получен для Ф-4.

Таким образом, детонационные наполнители (НА) являются высокоэффективными активными наполнителями эластомерных и полимерных наноконпозиций. Особенностью технологии является обеспечение максимально равномерного распределения частиц НА в нужной модифицированной форме в полимерной матрице.

Использование НА приводит к увеличению начального модуля упругости и разрывной прочности наноконпозитов; увеличению условного напряжения и когезионной прочности резин в 1,5–2,0 раза; возрастанию сопротивления раздиру в 1,35–2,0 раза; уменьшению абразивного износа в 1,3–2,0 раза; снижению коэффициента трения в 1,3–5,0 раза; увеличению коэффициента морозостойкости примерно на 50%; увеличению стойкости к агрессивным средам; улучшению технологичности и реологических свойств.

Нанопористые материалы являются своеобразной разновидностью композиционных материалов, в которых поры играют роль второй фазы. Согласно классификации ИЮПАК (Международного химического союза), все пористые

материалы делятся на три класса: микропористые (характерный размер пор $R < 2$ нм), мезопористые ($2 < R < 50$ нм) и макропористые ($R > 50$ нм).

Свободная поверхность для взаимодействия с жидкостями или газами с учетом пор многократно превышает свободную поверхность в сплошных твердых телах. Это способствует ускорению гетерофазных химических реакций, катализа, увеличению сорбционной емкости.

Однако только увеличение удельной поверхности далеко не исчерпывает причины повышения подобной активности нанопористых материалов. Большое относительное число атомов, находящихся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной, может радикально изменить как свойства самого материала, так и свойства атомов и молекул, адсорбированных порами из окружающей среды.

Другая важная характеристика пористых тел — проницаемость для газовых и жидких сред. При наноскопических поперечных размерах пор она может стать различной для молекул разных форм и размеров, благодаря чему нанопористые материалы могут использоваться в селективных молекулярных ситах и фильтрах.

Они применяются в противогазах, системах автономного жизнеобеспечения на подводных лодках и обитаемых космических станциях, могут использоваться в фильтрах для тонкой очистки воздуха и воды от загрязнений (в том числе от химических и бактериологических отравляющих веществ).

Важными дополнительными характеристиками нанопористых материалов являются температурная и химическая стабильность, механическая прочность, низкая стоимость, технологичность.

Нанопористые материалы можно разделить на керамические, металлические, полупроводниковые, полимерные и биологические.

В химической, металлургической, биотехнологической промышленности наиболее часто применяют нанопористые материалы на основе алюмосиликатов, которые получают из особых глин. После специальной термообработки в них создаются поры размерами $\approx 0,1\text{--}10$ нм, которые образуют трехмерную структуру со сквозными каналами. Размер пор зависит от числа атомов кислорода в циклических структурах, образующих цеолиты, что позволяет применять материал, осуществляющий поглощение определенных молекул или разделение смесей в мембранных фильтрах.

Другим традиционным пористым материалом является активированный уголь. Огромную перспективу разнообразных приложений в промышленности, на транспорте, в медицине, энергетике, при защите окружающей среды и тому подобном имеют углеродные нанопористые материалы на основе фуллеренов и нанотрубок. В частности, высокая сорбционная способность по отношению к водороду позволяет надеяться на создание высокоэффективных топливных элементов для экологически чистой и не зависящей от нефти водородной энергетики. Интенсивно обсуждаются возможности создания селективных мембран из нанотрубок.

4.9. Псевдосплавы на основе тугоплавких металлов

Серебро и медь обладают ничтожной растворимостью в вольфраме. Пропитка ими предварительно спеченного пористого вольфрама осуществляется при температуре 1200–1300°C. В результате пропитки легкоплавкими металлами реализуется каркасная структура.

При правильно выбранной температуре пропитки пористого вольфрама заготовка впитывает в себя медь (серебро) с такой скоростью, с какой их добавляют.

Например, для пропитки изделия массой 68 кг требуется время пропитки 30–60 мин, при этом чем меньше размер исходного порошка вольфрама, тем выше температура пропитки.

Для облегчения пропитки в пропитывающий металл вводят кремний в количестве 0,25% или менее. Кремний способствует восстановлению оксидов, образуя стекловидный шлак, который при пропитке равномерно распределяется по заготовке.

Обычно применяют псевдосплавы, содержащие до 50% Cu или Ag в вольфрамовом каркасе.

Псевдосплавы W–Cu и W–Ag применяют в ракетной технике и электро-технике. Из них изготавливают сопловые вкладыши ракетных двигателей, работающих на твердом топливе, и ряд других деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия мощных тепловых потоков. Плавление и испарение легкоплавкого металла сопровождаются значительным эндотермическим эффектом, предупреждающим перегрев тугоплавкого каркаса. Пока в порах содержится жидкий металл, температура псевдосплава не может подняться выше его температуры кипения, независимо от величины теплового потока, действующего на материал.

Из псевдосплавов W–Cu и W–Ni–Cu изготавливают контакты для высоковольтных выключателей, работающих в неокислительной среде или масле, электроды контактных сварочных машин для сварки тугоплавких и цветных металлов, газоохлаждаемые сопла и межэлектродные вставки мощных сварочных, плазмохимических и металлургических плазмотронов. Пористые сопла для сварочных плазмотронов из вольфрам-медных псевдосплавов с пористостью 50%, содержащих 10 об.% Cu, при рабочем токе 200 А в течение 10 мин практически не изменяют свою массу, тогда как масса пористых вольфрамовых сопел уменьшается на 2,2%. Повышенная стойкость пористых псевдосплавов связана с образованием на рабочих поверхностях пленки оксидов меди, защищающих вольфрам.

Список литературы

1. Андриевский, Р. А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 10. — С. 967–981.
2. Аношкин, Н. Ф. Титан в условиях конверсии // Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. — М. : ВИЛС, 1991. — С. 6–15.

3. Материаловедение : учебник / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов [и др.]. — М. : Машиностроение, 1986. — 384 с.
4. *Баринов, С. М.* Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Баринов, В. С. Комлев. — М. : Наука, 2005. — 308 с.
5. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. — 289 с.
6. *Бучаченко, А. Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям // Успехи химии. — 2003. — Т. 72, вып. 5. — С. 419–437.
7. *Валиев, Р. З.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства / Р. З. Валиев, И. В. Александров. — М. : Академкнига, 2007. — 398 с.
8. *Глезер, А. М.* Структура и механические свойства аморфных сплавов / А. М. Глезер, Б. В. Молотилов. — М. : Metallurgia, 1992. — 208 с.
9. *Гольдштейн, М. И.* Металлофизика высокопрочных сплавов / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвинов, Б. М. Бронфин. — М. : Metallurgia, 1986. — 312 с.
10. *Гольдштейн, М. И.* Дисперсионное упрочнение сталей / М. И. Гольдштейн, В. М. Фарбер. — М. : Metallurgia, 1970. — 207 с.
11. *Горынин, И. В.* Титан в машиностроении / И. В. Горынин, Б. Б. Чечулин. — М. : Машиностроение, 1990. — 400 с.
12. *Гуль, В. Е.* Структура и прочность полимеров. — М. : Химия, 1978. — 328 с.
13. *Гульбин, В. Н.* Исследование металлических композитов, армированных керамическими наночастицами / В. Н. Гульбин, В. А. Попов // Безопасность — основа устойчивого развития регионов и мегаполисов : научно-технический конгресс по безопасности. — М. : НИЦ «Инженер», 2005. — С. 602.
14. *Гуляев, А. П.* Металловедение : учебник. — М. : Metallurgia, 1986. — 544 с.
15. *Гуняев, Г. М.* Структурная модификация полимерных и композиционных материалов углеродными наночастицами / Г. М. Гуняев, Е. Н. Каблов, С. И. Ильченко // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов. — М. : Знание, 2004.
16. *Гусев, А. И.* Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — М. : Физматлит, 2001. — 224 с.
17. *Гуткин, М. Ю.* Дефекты и механизмы пластичности в наноструктурных и некристаллических материалах / М. Ю. Гуткин, И. А. Овидько. — СПб. : Янус, 2001. — 180 с.
18. *Долматов, В. Ю.* Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 7–8. — С. 19–37.
19. *Долматов, В. Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 7. — С. 687.
20. *Долматов, В. Ю.* Получение износостойких хромовых покрытий с применением наноалмазов различной природы / В. Ю. Долматов, Т. Фуджиму-

ра, Г. К. Буркат // Порошковая металлургия. — 2003. — № 11/12 (434). — С. 55–59.

21. *Ермаков, Б. С.* Физическое металловедение. Порошковые и композиционные материалы / Б. С. Ермаков, С. С. Ермаков. — СПб. : Изд-во СПбГТУ, 1996. — 135 с.

22. *Ермаков, С. С.* Порошковые стали и изделия / С. С. Ермаков, Н. Ф. Вязников. — Л. : Машиностроение, 1990. — 319 с.

23. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / под ред. Ю. Р. Колобова, Р. З. Валиева. — Новосибирск : Наука, 2001. — 232 с.

24. *Золотухин, И. В.* Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогний. — Воронеж : Изд-во ВГУ, 2000. — 360 с.

25. *Кобелев, А. Г.* Материаловедение и технология композиционных материалов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2006. — 368 с.

26. Конструкционные стали повышенной прочности и хладостойкости с микродобавками сильных карбонитридообразующих элементов / Н. П. Лякишев [и др.] // Труды ЦНИЧМ. — 1994. — С. 110–115.

27. Металловедение для машиностроения : справочник / пер. с нем. под ред. В. А. Скуднова. — М. : Металлургия, 1995. — 512 с.

28. *Межуев, С. В.* Разработка технологии и организация производства полимерных композиционных материалов на основе нанонаполнителей с повышенным в 1,5–2 раза сроком эксплуатации // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2. — С. 41–46.

29. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М. А. Меретуков [и др.]. — М. : Руда и металлы, 2005. — 128 с.

30. *Мулюков, Р. Р.* Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 7–8. — С. 38–52.

31. Перспективные материалы: структура и методы исследования / под ред. Д. Л. Меерсона. — Тольятти : ТГУ-МИСИС, 2006. — 536 с.

32. *Помогайло, А. Л.* Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46, вып. 5. — С. 64–73.

33. *Попов, В. А.* Нанопорошки в производстве композитов. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 336 с.

34. *Попов В. А.* Исследование структуры металломатричных композитов с ультрадисперсными упрочняющими частицами / В. А. Попов, Ю. А. Котов, В. В. Иванов // Сб. научных трудов. — М. : МИФИ, 2004. — С. 198–199.

35. *Попов, В. А.* Новые способы получения металломатричных композитов, основанные на применении наноматериалов / В. А. Попов, Ю. А. Котов, В. В. Иванов // Цветные металлы. — 2005. — № 1. — С. 92–95.

36. Структура и свойства композиционных материалов / К. И. Портной, С. Е. Салибеков, И. Л. Светлов [и др.]. — М. : Машиностроение, 1979. — 255 с.

37. Прецизионные сплавы : справочник / под. ред. Б. В. Молотилова. — М. : Metallurgy, 1983. — 439 с.
38. Проблемы разработки конструкционных материалов : сб. научных трудов : пер. с англ. — М. : Metallurgy, 1980. — 366 с.
39. Прочность металлов и сплавов : сб. научных трудов : пер. с англ. — М. : Metallurgy, 1990. — 352 с.
40. Путилов, А. В. Разработки ФГУП ВНИММНМ им. академика А. А. Бочвара в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли // Российские нанотехнологии. — 2007. — Т. 2, № 9–10. — С. 6–11.
41. Савицкий, Е. М. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов / Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Я. Кружляк. — М. : Metallurgy, 1981. — 480 с.
42. Столяров, В. В. Ударная вязкость наноструктурного титана // МИТОМ. — 2007. — № 2. — С. 14–16.
43. Солнцев, Ю. П. Современные и перспективные стали криогенной техники // Перспективные материалы. — 1998. — № 3. — С. 68–81.
44. Материаловедение и технология конструкционных материалов / Ю. П. Солнцев, В. А. Веселов, В. П. Демянцевич [и др.]. — М. : МИСиС, 1996. — 576 с.
45. Солнцев, Ю. П. Прочность и разрушение хладостойких сталей / Ю. П. Солнцев, А. В. Викулин. — М. : Metallurgy, 1995. — 256 с.
46. Солнцев, Ю. П. Технология конструкционных материалов / Ю. П. Солнцев, Б. С. Ермаков, В. Ю. Пирайнен. — СПб. : Химиздат, 2006. — 504 с.
47. Солнцев, Ю. П. Материаловедение специальных отраслей машиностроения / Ю. П. Солнцев, В. Ю. Пирайнен, С. А. Вологжанина. — СПб. : Химиздат, 2007. — 750 с.
48. Солнцев, Ю. П. Материаловедение / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. — СПб. : Химиздат, 2007. — 784 с.
49. Солнцев, Ю. П. Конструкционные стали и сплавы для низких температур / Ю. П. Солнцев, Г. А. Степанов. — М. : Metallurgy, 1985. — 271 с.
50. Солнцев, Ю. П. Материалы в криогенной технике : справочник / Ю. П. Солнцев, Г. А. Степанов. — Л. : Машиностроение, 1982. — 314 с.
51. Солнцев, Ю. П. Стали для Севера и Сибири / Ю. П. Солнцев, Т. И. Титова. — СПб. : Химиздат, 2002. — 352 с.
52. Стали и чугуны // Машиностроение : энциклопедия. Т. II-2. — М. : Машиностроение, 2000. — 784 с. (Статьи Ю. Г. Векслера, Ю. Г. Векслера, Л. И. Гладштейна, И. Б. Кекало, А. С. Лилеева, А. Г. Савченко, О. Г. Соколова, В. И. Солонина, Ю. П. Солнцева, В. И. Третьякова.)
53. Столяров, В. В. Ударная вязкость наноструктурного титана // МИТОМ. — 2007. — № 2. — С. 14–16.
54. Суздалев, И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с.
55. Тучинский, Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. — М. : Metallurgy, 1986. — 208 с.

56. Тайра, С. Теория высокотемпературной прочности материалов : пер. с яп. / С. Тайра, Р. М. Отани. — М. : Металлургия, 1986. — 280 с.
57. Тучинский, Л. И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. — М. : Металлургия, 1986. — 208 с.
58. Ульянин, Е. А. Стали и сплавы для криогенной техники / Е. А. Ульянин, Н. А. Сорокина. — М. : Металлургия, 1984. — 208 с.
59. Фальковский, В. А. Твердые сплавы / В. А. Фальковский, Л. И. Клячко. — М. : Руда и металлы, 2005. — 378 с.
60. Фридляндер, И. Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. — М. : Металлургия, 1979. — 208 с.
61. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы // Машиностроение : энциклопедия. — М. : Машиностроение, 2001. — 880 с. (Статьи И. Н. Фридляндера, В. Н. Моисеева, И. А. Заварзина, В. Н. Федорова, О. Е. Осинцева, Е. Н. Каблова.)
62. Цирлин, А. М. Непрерывные неорганические волокна для композиционных материалов. — М. : Металлургия, 1992. — 237 с.
63. Чеховой, А. Н. Синергетика объемного наноструктурирования металлических материалов // Конструкции из композиционных материалов. — 2004. — № 1. — С. 37–47.
64. Чеховой, А. Н. Технологии объемного наноструктурирования металлических материалов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов. — М. : Знание, 2004. — С. 564–574.
65. Чеховой, А. Н. Физико-химические основы наноструктурного упрочнения металокерамики инструментального и триботехнического назначения // Конструкции из композиционных материалов. — 2000. — № 1. — С. 5–14.
66. Чеховой, А. Н. Типовые технологии производства нанокomпозиционных материалов в условиях интенсивных пластических деформаций / А. Н. Чеховой, Ю. Р. Колобов, В. В. Пушкин // Машиностроение : энциклопедия. — М. : Машиностроение, 2006. — Т. 3 С. 556–569.
67. Объемный ультрамелкозернистый титан с высокими механическими свойствами для медицинских имплантатов / Ю. П. Шаркелев [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 3. — С. 81–87.
68. Словарь-справочник по новой керамике / И. И. Шведков, И. И. Ковенский, Э. Г. Денисенко [и др.]. — Киев : Наукова думка, 1991. — 280 с.
69. Шевченко, В. Я. Прочность технической керамики / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1999. — 256 с.
70. Шейнман, Е. Сверхтвердые покрытия из нанокomпозитов. Обзор зарубежной литературы // Митом. — 2008. — № 12. — С. 41–47.
71. Сергеев, Г. Б. Нанохимия. — М. : МГУ, 2007. — 336 с.

Глава 5 ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Огромная роль нанотехнологий в настоящее время обусловлена не столько уже достигнутыми результатами и конкретными применениями, сколько множеством потенциальных приложений, которые позволяют переоценить многие приоритеты в науке и технике.

Прогноз возможных областей использования НТ представлен на рисунке 5.1.



Рис. 5.1

*Прогноз экономических и социальных последствий
внедрения нанотехнологий*

В обычных кристаллических материалах рост прочности сопровождается падением пластичности, в материалах нанометрового диапазона такая зависимость отсутствует. Благодаря увеличению поверхностей раздела зерен и интенсивным зернограницным процессам наноматериалы обладают не только высокой прочностью, но и значительной пластичностью. Наноструктурные композиты Cu/Nb характеризует полное подавление механизма хрупкого разрушения проволоки, растягиваемой при температуре жидкого гелия. Этот факт является неожиданным, поскольку известно, что металлы с ОЦК-структурой, в частности Nb, подвергаются хрупкому разрушению при низких температурах. Наноструктурные композиты Cu/Nb демонстрируют значительное повышение прочности и пластичности при деформировании (деформационное упрочнение). Их предел проч-

ности при растяжении составляет около 2 ГПа, а относительное удлинение равно 10%.

Высокопрочное состояние с пределом прочности более 800 МПа было реализовано в наноструктурных алюминиевых сплавах, что позволяет получать характеристики прочности более высокие, чем у сталей.

Эти результаты показывают, что при переходе к наноструктурным материалам возможно достижение значений характеристик прочности и пластичности значительно больших, чем у современных конструкционных материалов (рис. 5.2).

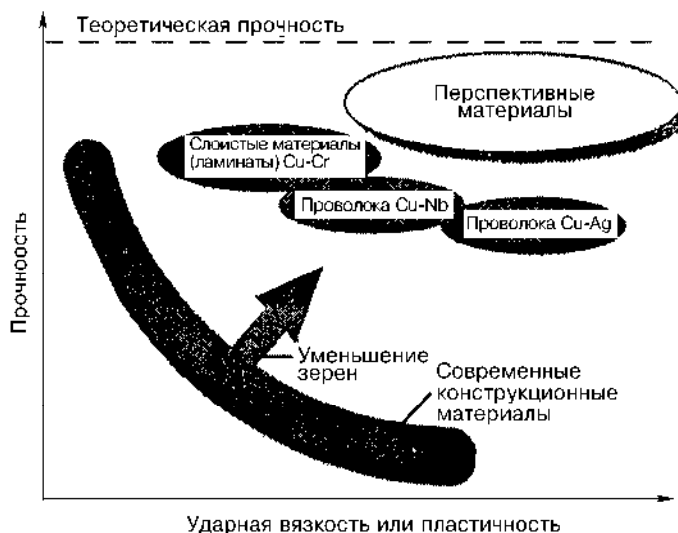


Рис. 5.2

Схема влияния размера структурных элементов на прочность и пластичность

Нанотехнология должна принципиально изменить методы изготовления материалов и устройств. Возможность синтезировать наномасштабные элементы структуры с точно регулируемыми размерами и составом, а затем собирать такие элементы в более крупные структуры, обладающие уникальными свойствами и функциями, приведет к революционным изменениям во многих отраслях материаловедения и промышленности. Использование наноструктур позволит получить более легкие и прочные материалы с программируемыми характеристиками, снизить стоимость эксплуатации устройств благодаря повышению их качества, создать виды оборудования, основанные на новых принципах.

Перспективным направлением использования наноматериалов является введение их в жидкий расплав, а также добавка ультрадисперсных порошков к обычным порошкам при их прессовании и спекании.

При получении порошковой никель-молибденовой стали в твердом состоянии замена карбонильного никеля на его ультрадисперсный порошок повысила прочность изделий в 1,5 раза, а их пластические свойства — в 4 раза. Добавка ультрадисперсного порошка состава 0,5% Ni + 0,5–1% Cu + 0,3% C к порошку стали ПХ17Н2 позволяет получать порошковую сталь с ударной вяз-

костью 1,1–1,15 МДж/м², что приближается к уровню литой стали и в 1,5 раза превышает уровень ударной вязкости для ковanej стали Х17Н2. Пористость стали снижается при введении такой добавки с 10 до 5–6%, твердость растет в 1,5 раза, достигая значений 1,2–1,6 ГПа.

Процесс измельчения структурных составляющих сплавов на макро- и микроуровне называют модифицированием. Процесс модифицирования предусматривает два механизма введения в металлический расплав частиц: по первому механизму — либо служащих самостоятельными центрами кристаллизации, либо образующих таковые в результате взаимодействия с расплавом; по второму механизму — блокирующих рост кристаллических образований, возникающих в охлаждающемся расплаве.

Результатом модифицирования неметаллических композиций является улучшение технологических свойств на стадии получения изделий, а также увеличение прочностных и пластических характеристик готовых изделий, особенно в случае применения для этой цели нанопорошковых материалов.

Металлические нанопорошки добавляют к моторным маслам для восстановления трущихся поверхностей. Наноматериалы используют в качестве сверхпрочных конструкционных материалов и износостойких покрытий. Пленочные наноматериалы плоской и сложной формы из магнитомягких сплавов применяются для видеоголовок видеоманитрофонов, существенно превосходя по служебным свойствам традиционные материалы.

Наноматериалы широко используются в защитных системах поглощения ВЧ- и рентгеновского излучений, в качестве катализаторов (чему способствует огромная (порядка $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$) удельная поверхность нанопорошков). В атомной энергетике таблетки ТВЭЛов изготавливаются из ультрадисперсных порошков UO_2 .

5.1. Использование наноматериалов в транспортном машиностроении

5.1.1. Авиационная и космическая техника

Современные композиционные материалы нашли применение в первую очередь в авиационной и космической технике, для которых наиболее важным является снижение массы конструкций при одновременном повышении их прочности и жесткости.

Перспективность использования композиционных материалов в различных отраслях техники определяется широким спектром их самых различных свойств. Высокие прочность и удельная жесткость, малая чувствительность к концентраторам напряжений и высокое сопротивление усталостному разрушению, жаропрочность, износостойкость, электропроводность, а также электроизоляционные, антифрикционные, теплозащитные, эрозионно стойкие, радиопрозрачные, радиопоглощающие, энергоемкие и другие свойства — далеко не полный перечень важнейших характеристик этих материалов.

Заданный уровень указанного комплекса механических, физических и других свойств формируется в процессе изготовления/конструирования материала непосредственно из компонентов. Вариацией числа, объемного соотношения компонентов и изменением структуры армирования можно в широких пределах целенаправленно изменять и регулировать свойства и создавать принципиально новые материалы с таким сочетанием характеристик, которое недостижимо в традиционных материалах. Например, по данным конструкторов, применение боралюминиевого композиционного материала в планере самолета F-106A (M-2) позволило бы снизить его массу с 3860 до 2990 кг, т. е. на 23%, в том числе массу фюзеляжа и стабилизатора на 28%, крыльев — на 25% и элеронов — на 11%. Снижение массы позволит увеличить на 115% полезную нагрузку самолета без уменьшения скорости и дальности полета и повысить его скоростные возможности. Общая масса деталей из боралюминия при этом будет составлять около 1500 кг.

Весьма перспективным является применение наноконпозиционных материалов в тяжелых транспортных и сверхзвуковых пассажирских самолетах. Применение таких материалов в количестве до 30% позволит снизить массу самолета на 15–20%.

Об эффективности применения композиционных материалов в авиационной технике можно судить на примере их использования в конструкции самолета ИЛ-62. По данным исследователей, их использование может обеспечить снижение взлетной массы при сохранении летных характеристик на 17%; увеличение дальности полета при сохранении взлетной массы на 15%.

Важной областью использования композиционных материалов, как указывалось, являются теплонагруженные детали газотурбинных двигателей для транспортных и энергетических установок. К наиболее теплонагруженным деталям газовых турбин относятся рабочие и сопловые лопатки турбины, так как они принимают на себя удар горячих газов, температура которых часто превышает температуру плавления современных жаропрочных сплавов. Наиболее жаропрочные стареющие никелевые сплавы могут работать при температуре только до 1050°C. Для них температура 1100°C составляет 0,8 $T_{пл}$ и является, по видимому, предельной, тогда как дисперсно-упрочненные композиционные материалы при температуре 1200°C способны длительно и эффективно противостоять значительным нагрузкам, но только в том случае, когда выполняются три условия:

- 1) специальное конструирование деталей и узлов конструкций с учетом особенностей свойств этих материалов;
- 2) создание специальной технологии изготовления деталей, поскольку способы изготовления деталей из традиционных сплавов неприемлемы для композиционных материалов;
- 3) осуществление контроля технологического процесса и качества исходных материалов и изделий на основных этапах их изготовления для обеспечения надежности материалов при длительной эксплуатации.

Успехи металловедения привели к созданию методов, сочетающих внутрифазовый наклеп и механическое упрочнение пластической деформацией. Эти

методы, реализованные в большой гамме различных приемов термомеханической обработки, позволяют получить стали с прочностью до 300 кгс/мм². Однако области применения этих сталей весьма ограничены, так как с повышением прочности резко возрастает чувствительность сталей и сплавов к концентраторам напряжений, существенно снижается коррозионная стойкость и особенно сопротивление коррозии под напряжением, что, естественно, уменьшает прочность и надежность деталей, изготовленных из таких материалов.

Традиционные высокопрочные сплавы, как правило, имеют низкую пластичность, высокую чувствительность к концентраторам напряжений и сравнительно малое сопротивление усталостному разрушению. Композиционные волокнистые материалы, обладая более высоким пределом прочности, чем высокопрочные сплавы, имеют, однако, меньшую чувствительность к концентраторам напряжений и большее сопротивление усталостному разрушению. Это объясняется тем, что у материалов различный механизм развития трещин. В традиционных изотропных высокопрочных сталях и сплавах развитие трещин идет прогрессирующим темпом, скорость трещинообразования возрастает по мере вовлечения в очаг образования трещины все больших элементов структуры — зерен, дендритов и пр.

В композиционных материалах другой механизм развития трещин. Трещина обычно возникает в матрице и, развиваясь, встречает препятствия на границе раздела «матрица — волокно». Волокна тормозят развитие трещин, и наступает период относительной стабильности, в течение которого приостанавливается развитие трещин.

Анализируя характер разрушения композиционных материалов, следует отметить, что последний представляет собой ряд последовательных дискретных этапов, каждый из которых отличается от другого перераспределением напряжений между армирующими волокнами.

Волокнистые композиционные материалы, состоящие из чередующихся регулярным образом армирующих волокон в пластичной матрице, обладают достаточно высокой вязкостью разрушения.

Таким образом, в композиционной системе сочетаются два противоположных свойства, необходимых для конструкционных материалов — высокий предел прочности и достаточная вязкость разрушения. Высокая прочность достигается за счет использования хрупких высокопрочных волокон, а достаточная вязкость разрушения обусловлена пластичной матрицей и специфическим механизмом рассеяния энергии разрушения композиции. Кроме того, в композиционных материалах она увеличивается на 100–200%. Это позволяет существенно снизить материалоемкость конструкций.

Из композиции с металлической матрицей наиболее перспективными считаются алюминий, магний и их сплавы, упрочненные волокнами бора и углеродистого графита. Разработаны и испытаны вентиляторные и компрессорные лопатки из композиционного материала алюминий — борсик, масса которых на 40% меньше массы аналогичных лопаток из титановых сплавов.

Алюминиевые сплавы, упрочненные углеграфитовыми волокнами, могут найти применение для изготовления компрессорных лопаток, элементов жест-

кости, панелей, стрингеров, криогенных емкостей и связанных с ними конструкций. При использовании композиционных материалов массу горячей секции авиационных двигателей можно снизить на 33–45%, а массу оболочек топливных баков ракет — на 14% при изготовлении их из материала алюминий — сталь.

5.1.2. Автомобильная промышленность

Автомобильная промышленность, которая является одной из наиболее важных отраслей производства, уже сейчас серьезно заинтересована в НТ и активно изучает возможности внедрения новых материалов и технологий. НТ в автомобилестроении могут быть связаны с решением множества проблем и технических задач, относящихся к ходовой части, весу конструкции и динамике движения, кондиционированию и снижению выхлопа вредных веществ, уменьшению износа, возможностям вторичной переработки, развитию информационных систем (например, контроль обстановки на дорогах, коммуникации и т. п.).

Большие перспективы имеет внедрение прозрачных многослойных наноматериалов. В частности, наносимые на стекло металлические покрытия толщиной в несколько нанометров могут одновременно отражать инфракрасное излучение и придавать стеклу дополнительную термостойкость. Для затемненных внутренних стекол в автомобилях можно даже использовать так называемые электрохромные составы, которые автоматически настраиваются на соответствующую интенсивность света, а также способствуют уменьшению отражения в циферблатах приборов, что очень трудно осуществить обычными методами. Водоотталкивающие и противоударные покрытия могут наноситься на множество деталей, включая «дворники» и т. п.

Для повышения качества автомобильных шин в состав материалов вводят микроскопические частицы углерода. В начале XX в. случайно было обнаружено, что введение микрочастиц сажи в каучук приводит к улучшению качества автомобильных шин. Эффект связан с тем, что частицы сажи «склеивают» каучук и делают шины прочнее, обеспечивая их повышенную износостойкость. Предпринимаются целенаправленные попытки увеличения поверхности частиц сажи и уменьшения их возможного слипания, что позволяет снизить процессы рассеивания (диссипации) энергии в шинах и приводит в целом к повышению их характеристик.

Оптимизация сопротивления воздуха, веса автомобиля и приводного устройства привела бы к снижению потребления горючего на 6, 15 и 28% соответственно, в результате чего можно было бы уменьшить выбросы двуокиси углерода. Намеченное Евросоюзом снижение норм выброса угарного газа и частиц (стандарт Евро-5) может быть достигнуто только путем значительного понижения потребления горючего, для чего настоятельно требуется поиск альтернативных источников питания. В качестве автомобильного топлива очень перспективен экологически безопасный водород. НТ могут сыграть важную роль в производстве новых методик впрыскивания горючего и аккумуляции водорода.

Нанопористые материалы могут применяться для разложения многих соединений (например, воды на водород и кислород) при использовании мембран с очень развитой поверхностью. Кроме того, микропористые вещества с большой и активной поверхностью, очевидно, представляют собой прекрасную основу для создания новых типов фильтров, механически задерживающих требуемые типы частиц.

В будущем развитие энергетики, возможно, будет связано с массовой заменой обычных видов топлива на водород, который необходимо будет аккумулировать в специально создаваемых устройствах, и именно в этом наноматериалы (например, сложные фуллерены) могут оказаться исключительно полезными. Уже сейчас эксперты планируют создание емкостей-хранилищ водорода на основе фуллеренов с 10%-ной эффективностью.

Наноструктурные материалы позволяют изготавливать легкие и одновременно достаточно прочные конструкции для некоторых деталей массового производства. Например, конструкторы автомобилей много лет создают покрытия из стекла, которые были бы прочными, но которые можно было бы быстро разбить при необходимости (аварии и т. п.). Инновационный заменитель стекла можно создать на основе поликарбоната (ПК), т. е. искусственного материала, из которого производят известные всем диски CD и DVD. Это «умное» устройство (изогнутое сложным образом в некоторых частях кузова, сзади и сбоку) можно изготовить из ПК таким образом, чтобы его нельзя было никак заменить стеклянным аналогом. Для этого к поликарбонату следует примешивать различные отбеливающие сегменты (в виде наночастиц), которые, с одной стороны, остаются прозрачными, а с другой — защищают стекло от разрушающего воздействия ультрафиолетового излучения. Повышенная прочность к механическим повреждениям в этом случае достигается использованием нанолаков на основе полиоксидов.

Перспективы нанотехнологий в автомобильной промышленности сейчас во многом связываются с использованием наноструктурных (нанофазных) металлических материалов, обладающих огромной прочностью и другими высокими механическими характеристиками, а также с производством новейших типов металлокерамики. Разрабатывается большое число лаков на основе наносистем, обладающих не только высокой прочностью, но и способностью к «самозалечиванию» поверхности. Кроме того, изучаются возможности керамических материалов с наночастицами, а также развитие новых методик создания стеклокерамики. При этом во многих случаях исследователи уже планируют осуществлять автономную или местную «регенерацию» вещества на основе наполненного наночастицами искусственного материала.

В лабораторных условиях уже изучаются сложные пигментные структуры, цвет которых может целенаправленно изменяться под воздействием прикладываемого электрического напряжения, что имеет огромные перспективы для оформления интерьера автомобилей. Ферромагнитные жидкости (взвеси магнитных частиц, феррофлюиды) также могут найти широкое применение в автомобильной промышленности. Такие вещества, меняющие вязкость в зависимости от прикладываемого внешнего магнитного поля, являются исключительно важ-

ными для создания «умных» амортизаторов в автомашинах следующих поколений. Уже созданы опытные образцы устройств такого типа.

Таким образом, наноструктурные материалы могут найти самые разнообразные применения в автомобильной промышленности, прежде всего в производстве лаков, легких конструкций, новых приводных устройств, амортизаторов и т. п.

5.2. Наноконпозиционные материалы с памятью формы

5.2.1. Механизм эффекта памяти формы

Долгое время неупругую деформацию считали полностью необратимой. В начале 1960-х гг. был открыт обширный класс металлических материалов, у которых элементарный акт неупругой деформации осуществляется за счет структурного превращения. Такие материалы обладают обратимостью неупругой деформации. Явление самопроизвольного восстановления формы — эффект памяти формы (ЭПФ) — может наблюдаться как в изотермических условиях, так и при температурных изменениях. При теплосменах такие металлические материалы могут многократно обратимо деформироваться.

Способность к восстановлению деформации не может быть подавлена даже при высоком силовом воздействии. Уровень реактивных напряжений некоторых материалов с ЭПФ может составлять до 1000–1300 МПа.

Металлы, обладающие ЭПФ, относятся к числу наиболее ярких представителей материалов со специальными свойствами. Повышенный интерес к этому металлургическому феномену обусловлен уникальным сочетанием высоких обычных механических характеристик, сопротивления усталости, коррозионной стойкости и необычных свойств, таких как термомеханическая память, реактивное напряжение, основанных на термоупругом мартенситном превращении. Особенностью сплавов с ЭПФ является ярко выраженная зависимость большинства свойств от структуры. Значения физико-механических характеристик меняются в несколько раз при обратимом фазовом переходе «аустенит — мартенсит» для разных сплавов в интервале температур обычно от –150 до 150°C.

Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti–Ni эквиатомного состава (примерно 50:50 ат.%), обычно называемые никелидом титана или нитинолом. Реже используют более дешевые сплавы на основе меди Cu–Al–Ni и Cu–Al–Zn.

Эффект памяти формы состоит в том, что образец, имеющий определенную форму в аустенитном состоянии при повышенной температуре, деформируют при более низкой температуре мартенситного превращения. После нагрева, сопровождающегося протеканием обратного превращения, исходная характерная форма восстанавливается. ЭПФ проявляется в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением, когерентностью решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, сравнительно небольшой величиной ги-

стерезиса превращения, а также малыми изменениями объема при превращениях. В никелиде титана объемные изменения составляют около 0,34%, что на порядок меньше, чем в сталях (около 4%).

В этих условиях при деформации образуются когерентные с исходной структурой двойниковые мартенситные кристаллы наноразмера, а при отогреве и обратном превращении эти мартенситные кристаллы исчезают и плавно переходят в решетку исходной фазы. Обратимое движение когерентных межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы.

Для полного восстановления формы необходимо, чтобы мартенситное превращение являлось кристаллографически обратимым. Кристаллографическая обратимость превращения предполагает не только восстановление кристаллической структуры, зависящей от обратного превращения, но и восстановление кристаллографической ориентировки исходной фазы перед превращением. Кроме того, необходимо, чтобы деформация осуществлялась без участия скольжения, так как скольжение является необратимым процессом и при нагреве деформация не устраняется.

Учитывая, что ЭПФ определяется термоупругими мартенситными превращениями, с научной и практической позиций весьма важно определение температурных интервалов мартенситных превращений при нагреве — охлаждении без нагрузки и при охлаждении — нагреве под механическим напряжением с максимальным приближением условий испытаний к условиям эксплуатации.

Схема влияния температуры на фазовый состав сплавов с обратимыми мартенситными превращениями приведена на рисунке 5.3.

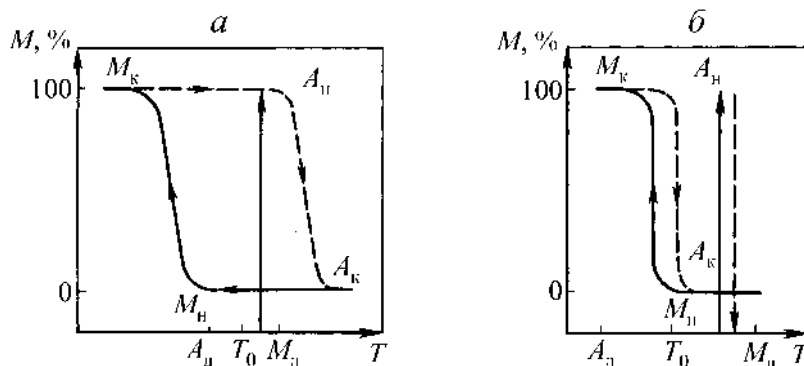


Рис. 5.3

Зависимость фазового состава сплава с ЭПФ от температуры:

a — широкий гистерезис; *б* — узкий гистерезис.

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит наноразмера начинает образовываться с некоторой температуры M_H . При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается, и полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температу-

ре M_k . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза.

При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается с некоторой температуры A_n и полностью заканчивается при температуре A_k . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале A_k-M_n или A_n-M_k может быть различной для разных материалов: широкой или узкой (рис. 5.3а и б).

Кроме этих температур обычно рассматривают еще три характеристические температуры: T_0 , M_d , A_d , где T_0 — температура термодинамического равновесия; M_d — температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только вследствие понижения температуры, но и под действием механических напряжений; A_d — температура, выше которой аустенит может появиться не только под действием температуры, но и под действием механических напряжений. Расположение этих температур относительно петли гистерезиса оказывает влияние на поведение материала при термосиловом воздействии. В случае узкого гистерезиса (рис. 5.3б) температура M_d может оказаться правее температуры конца аустенитного превращения A_k , а при широком гистерезисе — левее этой температуры (рис. 5.3а).

Тогда для материала с узким гистерезисом наведенный механомартенсит, т. е. мартенсит, образованный под действием внешней нагрузки при температуре ниже M_d (но выше A_k), будет термодинамически неустойчивым и при разгрузке должен исчезнуть. На рисунке 5.3 превращение «аустенит — мартенсит» условно обозначено вертикальными стрелками. В таких материалах наблюдается эффект так называемой сверхупругости, очевидно связанный с этими явлениями.

В случае широкого гистерезиса наведенный механомартенсит будет термодинамически устойчивым и сохранится при разгрузке. Деформации в этом случае исчезнут только после нагрева, т. е. после завершения реакции «мартенсит — аустенит».

Особенностью обратимых мартенситных превращений является то, что при нагреве и охлаждении сплавов за 100–200°C до достижения точек A_n и M_n начинают интенсивно уменьшаться модуль сдвига G и модуль упругости E , и в критических точках они становятся минимальными. Образно говоря, кристаллическая решетка как бы «смягчается» в преддверии обратимых мартенситных превращений.

Характеристические температуры превращений ряда двойных сплавов Ti–Ni с ЭПФ разного состава, полученные из разных источников, приведены в таблице 5.1 и на рисунке 5.3.

Из таблицы 5.1 следует, что даже малые отклонения состава сплавов Ti–Ni от стехиометрического приводят к значительному изменению характеристических температур, как по величине, так и по знаку.

Таким образом, варьируя соотношение титана и никеля, можно существенно менять температуры фазовых переходов и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы. В разных сплавах с ЭПФ интервал температур фазовых переходов может находиться в пределах от 4,2 до 1300 К.

Таблица 5.1

Характеристические температуры сплавов Ti–Ni

Состав, % (ат.)		Температура, °C			
Ti	Ni	M_n	M_k	A_n	A_k
52,8	47,2	90	60	100	135
50,0	50,0	50	20	55	75
49,5	50,5	25	5	35	60
49,25	50,75	0	–20	10	30
49,0	51,0	–55	–90	–50	–25

Температуры мартенситных превращений зависят от состава сплава. Легирование никелида титана железом, марганцем, хромом, ванадием, кобальтом приводит к снижению M_n и M_k вплоть до -196 °C, а введение Zr, Ta, Nb — к их повышению (до $+100$ °C). Медь и кремний в довольно широком интервале составов слабо влияют на температуры превращений.

5.2.2. Технологии наноструктурирования материала с эффектом памяти формы

Существенное улучшение комплекса свойств сплавов ЭПФ достигается методами объемного наноструктурирования посредством ИПД. Такой подход основан на использовании методов сверхбыстрой закалки, в том числе высокотехнологичного метода спиннингования струи расплава в тонкомерные объемные ленты. Компромиссным является способ жидко-твердого спекания объемных металлокерамик.

Методами электронно-зондового и рентгеноструктурного анализа исследованы структурные изменения в сплаве никелида титана ($Ti_{50,5}Ni_{49,5}$, ат.%), произошедшие в результате применения равноканального углового прессования (РКУП) и наводимой деформации растяжения. Установлено, что применение РКУП приводит к изменению ориентации включений относительно оси прутка и формированию ультрамелкозернистой структуры с размерами блоков порядка 40 нм. Увеличение скорости наведения деформации приводит к изменению параметров внутризеренной субструктуры в исходном крупнозернистом материале и не вызывает изменения размера блоков в сплаве после РКУП. Определение термомеханических характеристик образцов после РКУП и задания им деформации показало снижение характеристических температур формовосстановления. Использование РКУП и деформации растяжения приводит к увеличению реактивных напряжений в 1,3 раза. Выявлена зависимость термомеханических характеристик исследуемого сплава от температуры и скорости наводимой деформации растяжения.

Для получения наноструктуры максимально эффективна технология интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под давлением (ИПДК). Техника ИПДК обеспечивает в условиях высокого давления $p = 5\text{--}6$ ГПа предельные деформации на один полный оборот. Деформация за 5–10 оборотов приводит к практически полной аморфизации сплава. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, вплоть до прямого

атомного разрешения, обнаружено наличие в аморфной матрице большого количества нанокристаллических областей (размером 1–5 нм) с ближним атомным порядком по типу исходной решетки сплавов.

Аморфные сплавы на основе Ti–Ni после ИПДК стабильны при охлаждении в криогенной области. Но их нагрев до температуры $\approx 200^\circ\text{C}$ приводит к началу процесса нанокристаллизации. Это показано прямыми структурными исследованиями.

При низкотемпературном отжиге аморфных сплавов на основе Ti–Ni продолжительностью до 30 мин удается реализовать наноструктурные и высокооднородные по размеру зерен состояния: 10–20 нм — после отжига при 250°C , 20–30 нм — после отжига при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, 60–70 нм — после отжига при 500°C .

Этот важный практический результат обусловлен тем, что после ИПДК аморфная, сильно наклепанная матрица уже содержит центры для последующей тотальной нанокристаллизации в виде наноразмерных включений с искаженной, но близкой к исходной решетке атомной структурой. Этот эффект ИПДК является физической основой нового способа создания наноструктурных сплавов, базирующегося на использовании их последующего низкотемпературного отжига из аморфного состояния.

Наноструктурные ИПДК сплавы Ti–Ni при охлаждении и нагреве испытывают практически те же виды и последовательности мартенситных переходов, как и их исходные прототипы. Но в таких сплавах реализуется совершенно иной структурный механизм сдвиговой перестройки: по типу «монокристалл — монокристалл», практически без внутреннего двойникования с инвариантной решеткой. Размер нанозерен составляет 50–100 нм.

Из приведенных фактов следует:

- во-первых, квазиизотропная пространственная компенсация или аккомодация упругих напряжений, индуцированных сдвиговым мартенситным превращением, в наноструктурных сплавах Ti–Ni достигается не в отдельных нанозернах, а в гораздо больших микрообъемах: в больших группах соседствующих нанозерен, ансамбли которых образуют самоаккомодирующую упругомягкую систему;

- во-вторых, отсутствие внутреннего двойникования в нанозернах мартенсита является экспериментальным доказательством того, что перестройка аустенитной решетки в решетку мартенсита происходит за счет чистого сдвига;

- в-третьих, в зернах, размер которых меньше критического, мартенситные превращения не происходят. Нанокристаллизация приводит к рекордным значениям пределов прочности — 2700 МПа, текучести — до 2000 МПа, реактивного напряжения при реализации ЭПФ $\approx 1300\text{--}1500$ МПа при удовлетворительном относительном удлинении сплавов 20%. При повышенных температурах испытаний до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ нанонитинол также демонстрирует высокие структурную стабильность и свойства, в том числе прочность до 1500 МПа и деформируемость до 100–120%.

5.2.3. Применение сплавов с эффектом памяти формы

Сплавы с ЭПФ часто относят к так называемым интеллектуальным материалам, позволяющим создавать принципиально новые конструкции и технологии в разных отраслях машиностроения, авиакосмической и ракетной техники, приборостроения, энергетики, медицины и др. Рассмотрим некоторые объекты применения сплавов с ЭПФ.

Освоение ближнего и дальнего космоса связано с созданием орбитальных станций и крупным космическим строительством. Необходимо сооружение таких громоздких объектов, как солнечные батареи и космические антенны. На рисунке 5.4 приведена схема космического аппарата с антеннами саморазворачивающейся конструкции. Антенны состоят из листа и стержня из сплава Ti–Ni, которые свернуты в виде спирали и помещены в углубление в искусственном спутнике. После запуска спутника и выведения его на орбиту антенна нагревается с помощью специального нагревателя или теплоты солнечного излучения, в результате чего она выходит в космическое пространство.

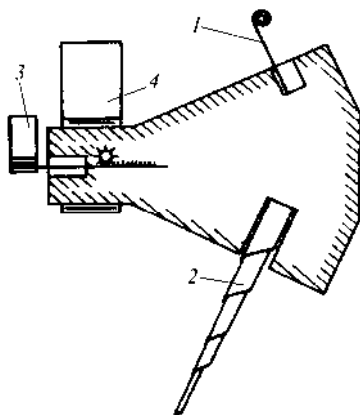


Рис. 5.4

*Схема космического аппарата
с самотрансформирующимися элементами:*

1 — антенна; 2 — механический стабилизатор; 3 — излучатель энергии; 4 — солнечная батарея.

Для размещения различных технических объектов, жилых и производственных модулей необходимо строительство в условиях открытого космического пространства больших платформ. Доставка в открытый космос громоздких агрегатов технически возможна только по частям с последующими монтажными работами.

Используемые в массовом производстве способы соединения деталей, такие как сварка, пайка, склеивание, клепка и др., непригодны в космических условиях. Особые требования предъявляются к обеспечению исключительно высокой техники безопасности.

С учетом этих особенностей в нашей стране была создана уникальная технология соединения элементов в открытом космосе с использованием муфты из сплава ТН-1. Эта технология была успешно использована при сборке

конструкции фермы из алюминиевых сплавов общей длиной 14,5 м и поперечным сечением в виде квадрата со стороной 0,5 м.

Ферма состояла из отдельных трубчатых деталей диаметром 28 мм, которые соединялись между собой с помощью муфты из металла с памятью формы (рис. 5.5). Муфту с помощью дорна деформировали при низкой температуре таким образом, чтобы ее внутренний диаметр был больше наружного диаметра соединяемых элементов. После нагрева выше температуры обратного мартенситного превращения внутренний диаметр муфты восстанавливался до того диаметра, который муфта имела перед расширением. При этом генерировались значительные обжимающие реактивные усилия, соединяемые элементы пластически деформировались, что обеспечивало их прочное соединение. Сборка фермы и установка ее на астрофизическом модуле «Квант» орбитального комплекса «Мир» была произведена всего за четыре выхода в открытый космос и заняла в общей сложности около суток.

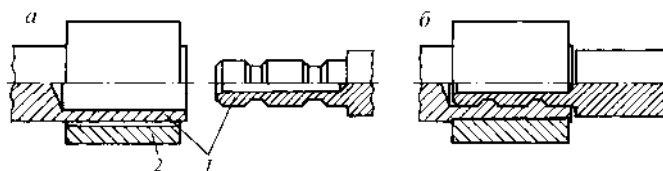


Рис. 5.5

Соединение трубчатых деталей (1) с помощью муфты (2) из металла с памятью формы:

а — до сборки; б — после нагрева.

Эти же принципы строительства могут быть использованы для монтажа на больших глубинах крупногабаритных морских подводных конструкций.

Муфты для термомеханического соединения труб применяют во многих конструкциях. Их используют для соединения трубопроводов гидросистем реактивного истребителя F-14, причем каких-либо аварий, связанных с утечкой масла, не отмечено. Преимуществом муфт, изготовленных из сплавов с ЭПФ, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева (в отличие от сварки). Поэтому свойства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Муфты такого типа применяются для трубопроводов атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря, причем для этих целей используются муфты большого диаметра — порядка 150 мм.

Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако если невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей (например, в герметичной пустотелой конструкции), то выполнение операций крепления вызывает трудности. Стопоры из сплава с ЭПФ позволяют в этих случаях осуществить крепление с использованием пространственного восстановления формы. Стопоры изготавливаются из сплава с эффектом памяти формы, причем в исходном состоянии стопор имеет раскрытый торец (рис. 5.6а).

Перед осуществлением операции крепления стопор погружается в сухой лед или жидкий азот и в достаточной степени охлаждается, после чего выпрям-

ляются торцы (рис. 5.6б). Стопор вводится в неподвижное отверстие для крепления (рис. 5.6в), при повышении температуры до комнатной происходит восстановление формы, торцы штифта расходятся (рис. 5.6г), и операция крепления завершается.

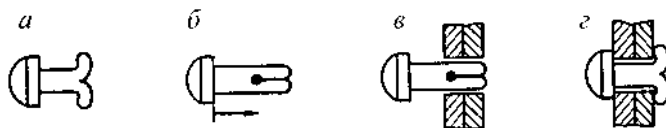


Рис. 5.6

Принцип действия стопора с эффектом памяти формы

Материалы с ЭПФ могут быть использованы не только для монтажа, но и для ремонта трубопроводов, находящихся в аварийном состоянии (рис. 5.7). На участок трубы с трещиной надвигают разъемную вставку, которую обжимают свертывающимися в кольцо спиральными лентами или проволокой из материала с ЭПФ.

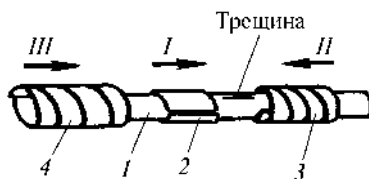


Рис. 5.7

Схема устройства для ремонта трубы с трещиной:

1 — труба; 2 — разъемная вставка; 3, 4 — элементы из материала с ЭПФ (I, II, III — последовательность сборки).

Сплавы с ЭПФ используют в качестве силовых элементов блокировочных устройств, срабатывающих как на запираение (собственно блокировка), так и в обратном направлении. Обычно это приводы одноразового срабатывания для приведения в действие исполнительных механизмов (рис. 5.8).

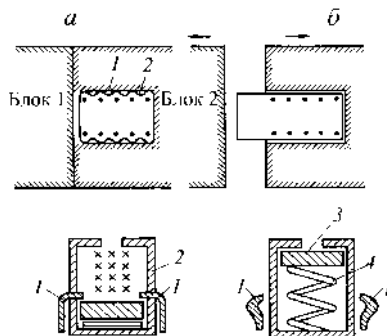


Рис. 5.8

Приводы одноразового срабатывания для расстыковки блоков космических кораблей (вверху) и разблокировки запирающего (замкового) устройства (внизу):

а — исходное положение; б — положение после нагрева элемента с ЭПФ; 1 — стопор; 2 — контейнер; 3 — запорная шайба; 4 — пружина с ЭПФ.

Сплавы с ЭПФ используют в силовых конструкциях прессов, домкратов. Трубчатый силовой элемент пресса с наружным диаметром 14 мм и толщиной стенки 1 мм развивает усилие до 2 т. С целью экономии полезного пространства можно использовать комбинированные конструкции, в которых все рабочие элементы являются активными. Примером такой конструкции является телескопический малогабаритный домкрат, в котором простые цилиндры развивают деформацию сжатия, а фигурные — деформацию растяжения (рис. 5.9).

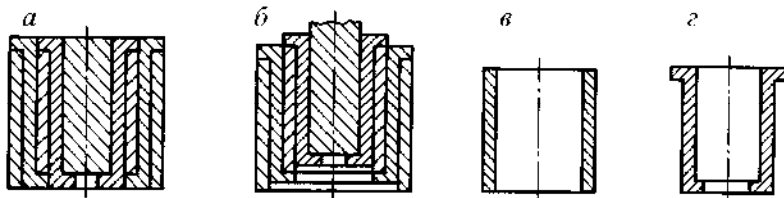


Рис. 5.9

Телескопический малогабаритный домкрат, состоящий из простых (в) и фигурных (г) цилиндров:

а — компактный вид (исходное состояние); *б* — после восстановления формы; *в*, *г* — элементы, восстанавливающие деформацию сжатия и растяжения соответственно.

Особенностью исполнительных элементов из сплавов с ЭПФ является их миниатюрность. Это обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. На действие таких исполнительных механизмов не влияет среда или атмосфера, а влияет только температура. Следовательно, возможна установка этих элементов в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как при установке двигателей или гидропневматических цилиндров.

В Японии создан робот (рис. 5.10) с плечевой опорой, локтевым шарниром, запястьем и захватом, имеющим пять степеней свободы. Сгибание запястья, сжатие и разжимание захвата обеспечиваются спиралью из сплава Ti–Ni, а действие шарнира и плечевой опоры — удлинением или сокращением проволоки из того же сплава. Положение руки и скорость действия регулируются прямым пропусканием тока с модулированной шириной импульса. Плавность действия робота обусловлена тем, что заданная величина усилия (силы восстановления памяти формы) соответствует величине регулируемого параметра (ток). Действия робота приближаются к действию мускульного механизма.

Материалы с ЭПФ могут применяться в простых тепловых двигателях, использующих разность температур горячей и холодной воды или горячей воды и холодного окружающего воздуха. Такие двигатели работают за счет преобразования в механическую энергию низкотемпературной бросовой тепловой энергии, например энергии горячей отходящей воды, геотермической или солнечной энергии.

Принцип действия двигателя с кривошипно-шатунным механизмом на основе сплавов с ЭПФ (рис. 5.11) такой же, как у обычных бензиновых и дизельных двигателей. Двигатель действует с помощью шести спиралей из сплава Ti–Ni. Оси рабочего колеса и кривошипного вала смещены одна относительно

другой. Удлинение и сокращение спиралей в зависимости от разности температур горячей и холодной сред, составляющей $10\text{--}20^\circ\text{C}$, действуют так же, как возвратно-поступательное движение поршня в обычных двигателях, и вызывают вращение рабочего колеса.

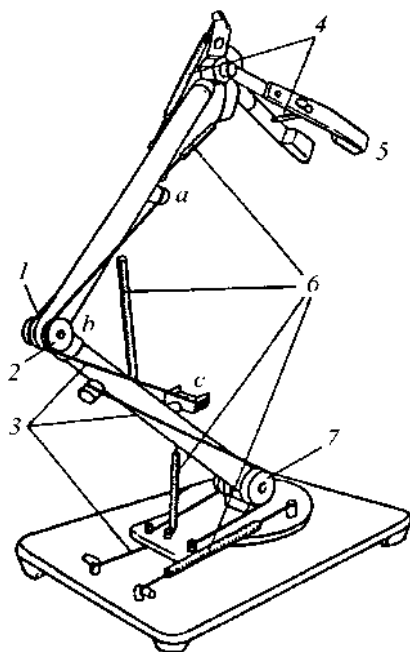


Рис. 5.10

Схема робота, действующего с помощью сплава с эффектом памяти формы:

1 — шарнир; 2 — ролик; 3 — проволока из сплава Ti-Ni; 4 — спираль из сплава Ti-Ni; 5 — захват; б — пружина смещения; 7 — плечевая опора.

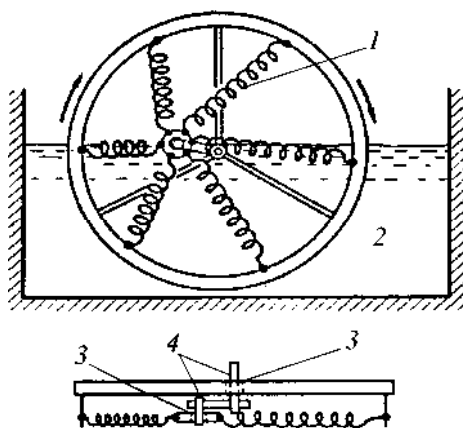


Рис. 5.11

Схема двигателя Гинеля с кривошипно-шатунным механизмом:

1 — спираль из сплава Ti-Ni; 2 — горячая вода; 3 — подшипник; 4 — фиксированные оси.

Использование сплавов с ЭПФ в медицине представляет особый интерес. Их применение открывает широкие возможности создания новых эффективных методов лечения. Сплавы, используемые в медицине, должны обладать не только высокими механическими характеристиками. Они не должны подвергаться коррозии в биологической среде, должны обладать биологической совместимостью с тканями человеческого организма, обеспечивать отсутствие токсичности, канцерогенности, оказывать сопротивление образованию тромбов, сохраняя эти свойства в течение длительного времени. Если имплантируемый орган, изготовленный из металла, является активным относительно биологической структуры, то происходит вырождение (мутация) биологических клеток периферийной структуры, воспалительный прилив крови, нарушение кровообращения, затем омертвление биологической структуры. Если имплантируемый орган инертен, то вокруг него возникает волокнистая структура, обусловленная коллагенными волокнами, образующимися из волокнистых зародышевых клеток. Имплантируемый орган покрывается тонким слоем этой волокнистой структуры и может стабильно существовать в биологических организмах.

Специальные эксперименты, проведенные на животных, показали, что сплавы на основе Ti–Ni имеют биологическую совместимость на уровне и даже выше обычно применяемых нержавеющей стали и кобальтохромовых сплавов и могут быть использованы в качестве функциональных материалов в биологических организмах. Использование сплавов с ЭПФ для лечения показало их хорошую совместимость с тканями и отсутствие реакций отторжения биологическими структурами человеческого организма.

Сплавы с ЭПФ используют для коррекции позвоночника, для соединения костей, устройств для скелетного вытяжения и др.

5.3. Нанoeлектроника и вычислительная техника

По данным на 2005 г., объем рынка только электронных компонентов составлял более 250 млрд долл., а всех коммерческих продуктов на основе микроэлектроники — более 1,5 трлн долл. Примерно 95% всех интегральных схем сейчас производятся на основе кремниевых технологий, так что в 2002 г. было обработано 27 млрд см² кремния (это соответствует площади примерно 500 футбольных полей), и только стоимость исходных материалов равна около 6 млрд долл. Эти невероятные по стоимости и масштабам результаты были достигнуты за счет продолжавшегося десятилетия процесса неуклонной миниатюризации электронных устройств и компонентов.

Исключительно быстрое техническое и экономическое развитие микроэлектроники, в сущности, было обусловлено положительной обратной связью: электроника помогает развивать новые типы компьютеров. В такую цепочку отношений (с положительной обратной связью) должны быть интегрированы и любые новые подходы, особенно связанные с НТ.

Согласно так называемому закону Мура, сформулированному в 1965 г. основателем фирмы «Интел» Гордоном Муром, размеры микроэлектронных устройств должны уменьшаться вдвое каждые четыре года. При таком темпе уменьшения уже к 2020 г. устройства должны были бы иметь размеры порядка 10 нм, а к 2035 г. — порядка атомов. В действительности, по мнению Х. Эверитта (H. Everitt, U. S. Army Research Office), совершенствование логических устройств по этому закону (т. е. исключительно посредством уменьшения размеров) должно прекратиться раньше вследствие нарастания квантовых эффектов при уменьшении размеров. Поэтому для дальнейшего наращивания вычислительных возможностей ЭВМ необходимо развивать новые методы обработки информации.

Наиболее перспективным направлением в этой области являются, по видимому, квантовые вычислительные устройства, идею которых Ричард Фейнман предложил еще в начале 1980-х гг. В таких компьютерах квантовые эффекты не ограничивают, а расширяют возможности проведения вычислений и позволяют намного увеличить быстродействие. В обычных, цифровых ЭВМ традиционные биты могут принимать только значения «0» и «1» (бит информации соответствует выбору одной из этих цифр). Квантовые биты могут быть и «0», и «1» одновременно. Система из двух кубитов может одновременно хранить четыре значения 00, 01, 10 и 11. В общем случае квантовый компьютер, содержащий N кубитов, может одновременно оперировать с 2^N числами. Система из 300 атомов, каждый из которых представляет квантовый бит, может хранить больше значений, чем число частиц во всей Вселенной.

Уже разработаны квантовые алгоритмы вычисления факториалов больших чисел, которые по быстродействию намного превосходят алгоритмы для цифровых компьютеров. При поиске данных в массиве из N элементов скорость квантовых компьютеров в $N^{1/2}$ раз превосходит скорость цифровых ЭВМ. Сейчас проводятся лишь простейшие квантовые логические операции в устройствах с небольшим числом атомарных квантовых ячеек, и ясно, что этот подход не приведет к крупномасштабным квантовым вычислениям. Однако именно нанотехнология может решить проблему изготовления большого числа квантовых ячеек и вывести вычислительную технику к пределам действия закона Мура.

Нанотехнологии подходят к решению задач по созданию матриц из сверхпроводящих квантовых ячеек (так называемых искусственных атомов). Необходимо, чтобы они были наноразмерными и в них могли проявляться квантовые эффекты. Для сохранения квантовых эффектов они должны быть изолированы от окружения.

Время, за которое передовые научные открытия развиваются до использования в технологии, составляет 10–15 лет. Прогресс в области нанонауки и нанотехнологий обеспечит в ближайшее время ускоренное развитие разных областей техники.

Наглядным примером может служить ситуация с магнитными запоминающими устройствами. В течение 10 лет после открытия в результате фундаментальных исследований физического явления гигантского магнитосопротивле-

ния (ГМС) основанная на этом явлении нанотехнология полностью вытеснила старые методы в области производства головок для компьютерных дисков.

Использование нанотехнологии в электронике и компьютерной технике может привести к прогрессу в следующих областях:

- производство экономичных наноструктурных микропроцессоров с низким энергопотреблением и значительно более высокой производительностью;
- создание малоразмерных запоминающих устройств с мультитерабитным объемом памяти ($1 \text{ тера [Т]} = 10^{12}$) даст возможность в тысячи раз увеличить эффективность работы компьютеров (рис. 5.12);
- совершенствование вычислительной техники увеличит пропускную способность каналов связи и повысит эффективность обмена информацией;
- использование более высоких частот передачи позволит не менее чем в 10 раз расширить диапазон частот и послужит прогрессу в бизнесе, образовании, индустрии развлечений, системах вооружения.

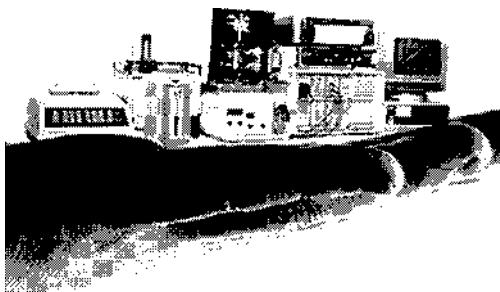


Рис. 5.12

Возможности нанотехнологий в создании миниатюрных изделий компьютерной индустрии

5.4. Здравоохранение и защита окружающей среды

5.4.1. Медицина и фармакология

Влияние нанотехнологии на жизнь, здоровье и безопасность человечества в наступившем столетии можно сравнить с общим влиянием антибиотиков, печатных схем и полимеров на жизнь общества в XX в.

Применение нанотехнологий может повысить эффективность анализа в столь трудоемкой области биологии, как расшифровка генетического кода. Развитие методов определения индивидуальных генетических особенностей может привести к революции в диагностике и лечении болезней. Помимо оптимизации назначения лекарственных препаратов нанотехнологии позволят разработать новые методы доставки лекарств к больным органам, а также значительно увеличить степень их лечебного воздействия.

Ученые из Университета штата Техас (США) сделали важный шаг в области обнаружения раковых клеток, используя золотые наностержни для получения изображений методом двухфотонной люминесценции.

Более 85% всех видов рака зарождаются в эпителии, толщина которого в организме может достигать 500 мкм. Мощным инструментом диагностики таких онкологических заболеваний на ранних стадиях является метод двухфотонной люминесценции, позволяющий исследовать клетки, лежащие на сотни микрон вглубь тканей. Ученые уже приступили к изучению новых классов люминесцентных контрастных агентов (своего рода маркеров). Однако большинство из них содержат тяжелые металлы, непригодные для клинического применения. Зато наночастицы золота не только совместимы с организмом человека, но и позволяют получать изображение почти в 4 тыс. раз ярче, чем при использовании метода автофлуоресценции.

С помощью нового нанометода могут быть получены изображения тканей на глубине более 75 мкм. Такая яркость дает возможность обнаружения и диагностики рака на самых ранних стадиях.

Достижения нанотехнологий могут быть использованы в исследованиях по клеточной биологии и патологии. Развитие новых аналитических методик, пригодных для работы в нанометровом масштабе, значительно повысит эффективность исследований химических и механических свойств клеток (включая деление и движение), а также позволит измерять характеристики отдельных молекул. Эти новые методики станут существенным дополнением методик, связанных с исследованием функционирования живых организмов. Кроме того, регулируемое создание наноструктур должно привести к созданию новых биосовместимых материалов с повышенными характеристиками. Молекулярные составляющие биологических систем (белки, нуклеиновые кислоты, липиды, углеводы и их биологические аналоги) являются примерами материалов, структура и свойства которых определяются в наномасштабе. Искусственные неорганические и органические наноматериалы могут вводиться в клетки, использоваться для диагностики и применяться в качестве их активных компонентов.

Большое распространение получили биочипы с ДНК-зондами с белковыми зондами, которые позволяют проводить диагностику болезней на молекулярном уровне, вырабатывая одновременно и методы лечения с минимальными побочными эффектами. Изготовление этих чипов предусматривает нанесение содержащих флуоресцентные или иные метки молекул ДНК (или белков) на специальную подложку. На микрочипы наносятся зонды и гены, содержащиеся в возбудителях анализируемых болезней (например, сибирской язвы, оспы или других опасных болезней), которые могут быть в арсеналах биотеррористов.

Быстрое фиксирование генетической информации обеспечивается технологией, сходной с литографическими методами формирования рисунка в интегральных схемах. Связывание ДНК (или белков) на микрочипе с аналогичными компонентами исследуемого объекта распознается сканером и обрабатывается компьютером.

Использование биочипов неопределимо также в выявлении предрасположенности к тем или иным болезням, а также для наблюдения за развитием последних и во многих других случаях современной медицинской и судебно-медицинской диагностики. Создание искусственных биологических тканей тоже тесно связано с ДНК-технологией и биочипами.

В США коммерческим производством биочипов занимается несколько фирм. В России ведущие исследования и разработки в области биочипов (а также их изготовление) проводят в Институте молекулярной биологии РАН.

Наноконтейнеры с антенной из антител могут перемещаться по организму, направляясь с лекарством непосредственно к источнику заболевания, чтобы свести к минимуму побочные эффекты. Это, например, означает революцию в онкологии, причем некоторые методы уже проходят клинические испытания.

На рисунке 5.13 представлен разработанный в США новый противораковый комплекс PK1, который переносит к опухоли лечебный препарат цитотоксин (доксорубин). Процесс направленного переноса обусловлен эффектом повышенной проницаемости и удерживания комплекса в пораженных болезнью тканях, где нарушена целостность сосудистой системы организма. Идея метода заключается в том, что N-2-(гидроксипропил)метакриламид, составляющий основу препарата PK1, образует наноразмерный комплекс, который из-за своих размеров не может проникать с кровотоком в здоровые ткани организма. Однако в пораженных раком тканях проницаемость сосудистой системы резко возрастает, вследствие чего в них проникают комплексы PK1.



Рис. 5.13

Биологический противораковый наноконкомплекс PK1

Доксорубин, связанный с комплексом, не является токсичным и не представляет угрозы здоровым тканям. В своей активной форме он высвобождается главным образом внутри пораженных тканей. Объединение N-2-(гидроксипропил)метакриламида и доксорубина в единый комплекс осуществляется при помощи связывающего агента, в качестве которого был выбран лабильный пептидный линкер, так как он является питательной средой для протеазы (известно, что опухолевые ткани производят протеазу в повышенных количествах). Использование PK1 позволяет более чем на порядок повысить применяемые дозы доксорубина, как с помощью направленного переноса, так и из-за преимущественного выделения доксорубина в пораженных тканях. Метод проходит клинические испытания. Дополнительным преимуществом данного препарата и аналогичных средств на полимерной основе является то, что в них используются моодисперсные нанополимеры (дендритного строения), что позволяет управлять эффектом направленного переноса, а также вводить так называемые домены «причаливания» (дающие возможность анти-

генам связывать комплекс именно при поступлении в зону опухоли) или подавлять другие антираковые препараты, обладающие синергизмом действия с цитотоксинами, включая ангиостатические агенты.

Кроме того, использование НТ может позволить осуществить безоперационное щадящее лечение раковых больных.

В настоящее время проводится радиоактивное наружное облучение участков, пораженных раком. При этом помимо больных облучаются и здоровые органы. Одновременно перекрываются капилляры и прекращается кровоснабжение больных клеток.

Разрабатываемая технология предусматривает введение наноструктурных частиц с изотопами непосредственно в кровеносную систему, что позволяет попадать в пораженную раком часть больного органа. В результате частицы с радиоактивным излучением точно доставляются в те клетки, которые необходимо облучать.

Почти половина лекарств, используемых в терапевтических целях, являются гидрофобными, что осложняет их практическое применение. Медицинская ценность этих препаратов может быть значительно повышена с помощью уменьшения размеров частиц до нанометров. Такие частицы проходят через капилляры, и, следовательно, лекарства могут вводиться при помощи обычных внутривенных инъекций. Внедрение соответствующих нанотехнологий в фармацевтическую промышленность могло бы иметь важное значение.

Исследования генов определяют одно из самых перспективных направлений развития современной медицины. Основной задачей генной инженерии является разработка безопасных и эффективных переносчиков генов.

В опытах на животных была доказана эффективность использования в качестве таких носителей наночастиц, образованных комплексами поликатионных липидов или поликатионных полимеров с ДНК. Комплексы типа «липид — ДНК» прошли клинические испытания.

Разработано специальное устройство (так называемое генное ружье, рис. 5.14) с помощью которого наночастицы золота, покрытые ДНК, ускоряются сверхзвуковым потоком гелия и используются для ввода генетического материала в намеченные клетки растений и животных.

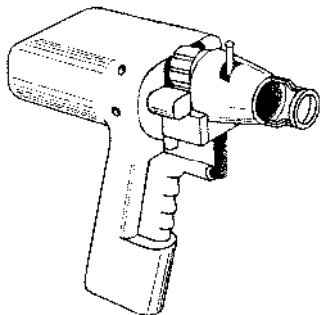


Рис. 5.14

Генное ружье, предназначенное для доставки генетического материала в намеченные клетки растений и животных

В будущем развитие нанотехнологий должно повысить эффективность такого подхода как благодаря дальнейшему уменьшению размеров используемых наночастиц, так и разработке новых «направляющих лигандов», которые связываются с наночастицами, содержащими лекарственные препараты. Наночастицы такого типа в молекулярной биологии могут стать ценным инструментом исследований, связанных с клеточными процессами эндоцитоза и внутриклеточной миграции, в которых участвуют рецепторы.

Нанотехнологии делают возможным осуществление нейропротезирования для частичного восстановления зрения и слуха. Это предполагает создание человеко-машинной унифицированной системы связей и сигналов так называемого интерфейса.

В реконструктивно-пластической хирургии (в частности, в онкологии), характеризующейся большим объемом оперативного вмешательства, когда при операциях уносятся много ткани, сформировалось новое направление тканевого инжиниринга, требующего не только структурного, но и функционального замещения тканевых дефектов. Последнее, в свою очередь, потребовало создания нового поколения материалов с повышенной адгезионной способностью для обеспечения интимной связи с окружающими их тканями, с одной стороны, и возможностью имплантации на этих материалах клеточных и тканевых культур — с другой.

Большое внимание уделяется также созданию новых полимерных материалов с антимикробным действием.

Одним из путей решения указанных проблем является создание и исследование дву- и трехмерных полимерных нанобиоматериалов. Управление свойствами поверхности таких материалов путем изменения состава, структуры, рельефа и ее заряда позволяет изменять как адгезивность клеток на поверхности, так и антимикробную активность материала. Подходом к созданию подобных материалов является использование наноструктурированных поверхностей (НСП), сформированных на поверхности полимерных материалов, таких как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), методами ионно-плазменной технологии.

Модифицирование пленками углерода поверхности ПЭТФ увеличивает пролиферацию клеток в 1,1–1,3 раза по сравнению с немодифицированными материалами. Использование модифицированного пленками углерода ПЭТФ открывает новые возможности для создания высокочувствительных диагностических микрочипов.

Модифицирование поверхности полимеров типа полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена за счет ионно-плазменной обработки с формированием наноструктурного рельефа приводит к значительному повышению антимикробной активности, что перспективно для создания биологически активных систем и их использования в биологии, медицине и пищевой промышленности.

Перспективны разработка и создание сенсорных систем, способных сигнализировать о возникновении болезней внутри организма, что позволило бы врачам заниматься не столько лечением, сколько диагностикой и предупреждением заболеваний.

Повышение объема памяти и быстродействия компьютеров с помощью нанотехнологий позволит перейти к моделированию макромолекулярных сеток в реальном окружении. Такие расчеты чрезвычайно важны для разработки биосовместимых трансплантатов и новых типов лекарств. Использование наноразмерных фильтров, изготовленных на циклотроне, позволяет осуществить плазмофорез — глубокую очистку крови.

В медицине нашли широкое применение наноматериалы для защиты персонала от рентгеновского излучения (перчатки, фартуки и т. п.), а также для лекарств быстрого усвоения и действия, используемых в экстремальных условиях (ранения в катастрофах, боевых действиях и т. п.).

В последние годы для имплантации все шире используют легкие и прочные титановые сплавы. В отличие от нержавеющей сталей и кобальтовых сплавов, применение титановых сплавов резко снижает аллергические реакции. Еще более высокую совместимость с тканями человеческого организма по сравнению со сплавами имеет чистый титан.

Наноструктурный титан обладает более высокими значениями прочности, ударной вязкости, усталости в сравнении с используемыми в настоящее время промышленными материалами.

В таблице 5.2 приведены данные механических свойств (предел текучести, предел прочности, относительное удлинение и микротвердость) титана BT1-0 в крупнокристаллическом и наноструктурном состоянии, а также для сплавов BT6 и BT16.

Таблица 5.2

Механические характеристики титана BT1-0 и титановых сплавов BT6 и BT16

Материал	Предел текучести $\sigma_{0,2}$	Предел текучести $\sigma_{\text{в}}$	Остаточное удлинение, %	Микро- твердость H_{μ} , МПа
	МПа			
BT1-0	380	460	26	1700
Наноструктурный титан	1100	1160	6	3250
BT6	1010	1100	6	3500
BT16	1000	1050	10	3400

Сведения о пластичности наноструктурного титана приведены для образцов, подвергнутых дорекристаллизационному отжигу при температуре 250°C. Видно, что механические характеристики полученного наноструктурного титана соответствуют характеристикам высокопрочных титановых сплавов.

По данным Р. З. Валиева, наноструктурный технически чистый титан BT1-0 после интенсивной пластической деформации проявляет очень высокие значения предела выносливости $\sigma_{-1} = 591$ МПа, что превышает аналогичные параметры высоколегированного сплава BT6 ($\sigma_b = 1000$ МПа и $\sigma_{-1} = 567$ МПа). Это открыло путь для создания нового класса конструкционных материалов медицинского назначения с высокими усталостными характеристиками и ударной вязкостью. Из них изготавливают имплантаты, используемые в травматологии

и ортопедии в качестве несущих конструкций аппаратов (рис. 5.15). При этом, в отличие от титановых сплавов, широко используемых в медицине, чистый титан обладает полной биологической совместимостью с живой тканью человека.

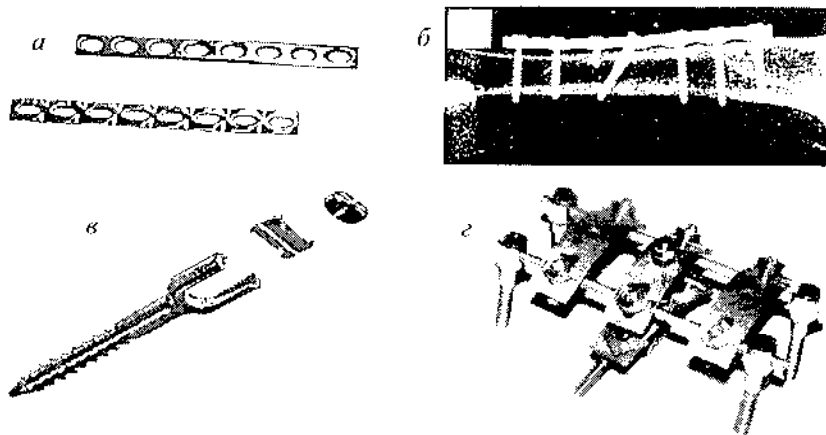


Рис. 5.15

Медицинские имплантаты, изготовленные из наноструктурного титана:

а, б — имплантаты для остеосинтеза; в — конусообразный винт для выправления позвоночника; г — устройство для коррекции и восстановления позвоночника.

Наноструктурный сплав никелида титана Ni–Ti (нителин) относится к группе сплавов, для которых характерны термоупругое мартенситное превращение и эффект памяти формы (ЭПМ). Нителин применяют в технике и медицине в качестве имплантируемых в организм и длительно функционирующих материалов.

Сплавы Ni–Ti с наноструктурным строением обладают повышенными характеристиками обратимой деформации, повышенным реактивным напряжением, сочетанием необычно высокой прочности и пластичности. Их применение особенно целесообразно для изготовления некоторых имплантатов и устройств благодаря существенному уменьшению размеров и массы конструкций при сохранении высоких прочностных характеристик.

Примером практического применения наноструктурного сплава Ni–Ti является устройство для клипирования кровеносных сосудов, трубчатых структур и мягкоэластичных тканей, предназначенное для остановки кровотечения при лапароскопических операциях. Клипса из ультрамелкозернистого сплава Ti–Ni имеет в 2 раза большие величины обратимого ЭПФ и максимального расчетного усилия, развиваемого при срабатывании клипсы, по сравнению с клипсой из крупнозернистого материала.

Здоровье человека непосредственно связано с качеством окружающей среды и энергетики. Нанотехнологии в перспективе могут существенно повлиять на развитие методов получения, аккумулирования и эффективного использования энергии.

Согласно данным У. Хартмана, использование наночастиц оксида титана может найти широкое промышленное применение.

Наночастицы оксида титана не отражают видимый свет и являются оптически прозрачными, в то же время выступая в качестве своеобразного невидимого физического барьера для ультрафиолетовых лучей. Соответствующие материалы уже стали основой последнего поколения эффективных косметологических препаратов для защиты от солнца. В отличие от органических адсорбентов ультрафиолета, минеральные частицы размером 10–15 нм не впитываются кожей и поэтому отличаются особой стабильностью. Проблема не сводится лишь к созданию новых косметических препаратов, поскольку множество технических и производственных материалов также деградируют под действием ультрафиолетового излучения. Старение материалов проявляется и внутри жилых помещений, так как привычное всем оконное стекло поглощает излучение лишь с длиной волн менее 350 нм. Использование материалов, содержащих наночастицы оксида титана, позволяет защитить от выцветания не только деревянные, но и текстильные изделия. Новейшие разработки предусматривают защиту от ультрафиолета в материале фольги для пищевых продуктов, упаковки и т. п.

Наночастицы оксида титана имеют большое значение и в области катализа, прежде всего из-за того, что они оптимизируют процессы разложения угарного газа (электростанции, выхлопные газы автомобилей и т. п.). В промышленной химии обнаружили, что они являются катализаторами многих важнейших фотохимических реакций, в частности в процессах обработки сточных вод с применением ультрафиолетового излучения.

Введение минеральных наночастиц в стекло позволяет получать множество оптических эффектов, что использовали еще древние римляне при изготовлении знаменитых рубиновых стекол. В настоящее время оксиды титана используют при производстве лаков для автомобильной промышленности, обеспечивая особый цветовой эффект. Наночастицы из слюды, покрытые тончайшими слоями оксида титана и железа (толщиной от 60 до 240 нм), применяют в качестве «пигментов жемчужного блеска» не только в автомобильных лаках, но и в косметических целях, причем оттенки цвета определяются толщиной создаваемой пленки. Сочетание нескольких слоев порождает особые оптические эффекты, зависящие от угла зрения. Интересным представляется использование наночастиц диоксида кремния. Введение таких частиц в поверхностные слои синтетических материалов позволит существенно повысить твердость материала, особенно к царапанию, улучшить жесткость, ударную прочность, термостойкость, повысить стойкость к возгоранию, электрическое сопротивление и др.

При этом улучшение свойств пластиков происходит без снижения основных характеристик исходных материалов. Такие покрытия могут быть использованы при производстве прочной мебели, покрытий для автомобилей, в оптической технике и т. п. Частицы диоксида кремния в таких покрытиях имеют размер менее 50 нм, а их количество может быть даже более 50%. Однако при этом покрытие в целом не становится слишком жестким или вязким.

Перспективы нанобиотехнологий. Для наиболее эффективного применения принципов биологии в медицине предполагается использовать молекулярную самоорганизацию, биологическое исправление дефектов, биологических

компонентов. Такое направление исследований определяют как «био-к-нано» и «нано-к-био». Ведутся работы, направленные на снабжение биокатализаторов «разумом», т. е. на разработку методики, при которой требуемые лекарственные препараты получили бы способность самостоятельно, направленно и специфически «добираться» до предназначенного места или органа. Преимущества такого подхода очевидны, так как медикаменты действуют при этом лишь на ограниченную заболеванием область, а не на весь организм в целом. В настоящее время с этой целью разрабатывается целый ряд наночастиц (включая неорганические), на основе которых скоро будут выпускаться коммерческие продукты. Возможность преодоления биологических барьеров организма за счет использования «носителей» и целевая доставка препаратов в требуемые органы и ткани делают наночастицы очень перспективным материалом для диагностики. Например, с помощью специальных «молекул-акцепторов», которые специфически связываются с раковыми клетками, можно точно локализовать опухолевые образования, используя для регистрации этих молекул методы рентгеновского, магнитно-резонансного или радиоактивного контраста.

Еще одно широкое направление в подходе от «нано-к-био» связано с работами биофункциональных и биосовместимых конструкционных материалов, в частности для столь популярных сейчас имплантатов. Новые материалы позволяют обеспечивать лучшее механическое закрепление имплантатов, препятствуют накоплению биологического материала в протезах кровеносных сосудов и т. п.

Все большую ценность приобретают так называемые биоцидные материалы. Например, еще 3000 лет назад было известно, что серебро обладает биоцидным и бактерицидным действием, а сегодня уже точно известно, что положительно заряженные ионы серебра разрушают ферменты, доставляют питательные вещества в клетки, дестабилизируют элементы клеток (мембрану, плазму и оболочки), а также нарушают процессы деления клетки. Биоцидный эффект наночастиц серебра зачастую превосходит воздействие антибиотиков, и уже сейчас создаются наноструктурные серебряные покрытия для медицинских инструментов, а также других, связанных с медициной и гигиеной изделий (производство продуктов питания, домашнее хозяйство, косметическая промышленность, текстильные волокна, фильтры и т. п.).

Стоматология — еще одна сфера применения инновационных нанотехнологических продуктов. Чистка зубов сводится к сложному процессу шлифования, в котором важно, чтобы средство шлифовки было мягче зубной эмали, но тверже загрязняющих частиц. Медики возлагают большие надежды на создание новых паст, позволяющих не только очищать поверхность зубной эмали, но и способствовать ее эффективной регенерации. Особое внимание привлекают пасты на основе наноразмерных частиц гидроксилатапата $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, использование которых дает следующие преимущества:

- лечение поврежденных мест эмали осуществляется материалами, которые идентичны природным;
- выравнивание поверхности эмали зубов после чистки;
- высокий эффект очистки.

Наряду с названными конкретными применениями существуют и другие, весьма перспективные возможности создания имплантируемых систем из наноструктур для различных медицинских целей, включая непрерывный контроль за медико-биологическими показателями человеческого организма. По мнению экспертов, в ближайшие годы в подходе от «нано-к-био» будут реально осуществлены следующие существенные разработки:

- наноразмерные биодатчики будут использоваться для измерения физических параметров внутри организма с целью диагностики и управления терапевтическими мерами извне;

- имплантируемые, живящиеся или вводимые в кровеносную систему биочипы, управляемые извне, позволят контролировать продолжительность и механизм действия биологически активных веществ и катализаторов;

- микроскопические устройства и датчики сложного типа (включающие в себя наноразмерные клапаны, насосы, манипуляторы и т. п.) можно будет не только вводить внутрь организма, но и управлять ими извне, используя электронику;

- наночастицы с введенными в них препаратами сделают возможными точную доставку и выделение требуемых лекарственных соединений, а также позволят получить подробную информацию о состоянии пораженных органов и тканей. В качестве связующих, носителей и маркеров станут применяться изотопы или магнитные частицы, обнаруживаемые при помощи магнитно-резонансной томографии;

- наноструктурные биокатализаторы станут основой новых покрытий, а также материалов, обеспечивающих биосовместимость тканей организма с протезами или имплантатами. Снижение остроты реакций отторжения будет иметь огромное значение для развития восстанавливающей хирургии, замены органов и тканевой инженерии.

5.4.2. Использование наноматериалов для защиты окружающей среды

Нанотехнологии способствуют существенной экономии ресурсов за счет сокращения расходуемых материалов, затрат энергии и общего количества отходов. Например, НТ сейчас имеют конкретную значимость в некоторых областях энергетики, например, связанных с получением и использованием солнечной энергии. Известно, что Солнце в среднем ежедневно производит количество энергии, в 80 раз превышающее годовой расход такой страны, как Германия. В принципе, техническая утилизация солнечной энергии осуществляется двумя основными методами: так называемой фотогальваникой (т. е. прямой выработкой электрического тока под воздействием солнечного излучения) и соляротермией — использованием солнечного излучения для получения горячей воды, для отопления помещений и т. п. НТ могут сыграть важную роль в разработке многих устройств такого типа, прежде всего за счет нанесения на поверхность стекол солнечных батарей или коллекторов нанослоев некоторых веществ, позволяющих резко повысить степень поглощения падающего на поверхность излучения.

Наноматериалы с их уникальными свойствами уже сейчас находят широкое применение во многих производствах, связанных с охраной окружающей среды.

Цеолиты Y и ZSM-5 с размером пор 1 нм широко используются в различных странах в нескольких важнейших процессах каталитической переработки нефти и нефтепродуктов, что дает миллиарды долларов дополнительной прибыли.

Важным направлением катализа является очистка промышленных отходящих газов. В состав отходящих газов различных процессов сжигания технологических отходов (например, масел) входят сажа, оксиды углерода, азота, серы, а также механические примеси.

Эффективно введение непосредственно в топочное устройство вместе с топливом микроскопических количеств каталитически активных ультрадисперсных порошков простых и сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов. Благодаря малым размерам и высокой удельной поверхности ультрадисперсного порошка происходит эффективное дожигание сажи в отходящих газах технологической печи.

Катализаторы глубокого окисления, содержащие ультрадисперсные порошки оксидов благородных металлов (состав Cu:Cr:Co:Ni:Ce = 60:30:5:2:3), обеспечили степень очистки отходящих газов печей от угарного газа и метана в пределах 94–99%.

В области защиты окружающей среды сейчас привлекают нанопористые материалы и мембраны, позволяющие значительно увеличить эффективность фильтрации воды, очистки стоков, опреснения морской воды и т. д. Уже сегодня некоторые специальные материалы позволяют отфильтровывать бактерии, вирусы и даже отдельные молекулы, что имеет огромное значение для переработки бытовых и промышленных отходов, вплоть до регенерации катализаторов, очистки газовых отходов от серы, создания специфических микрофильтров и т. п. Наблюдается значительный рост разработок и применений для этих целей целого ряда новых типов технической керамики, а также совершенно новых нанопористых материалов (например, соединения никеля в матрице из жаропрочных сплавов).

Нанофильтры позволяют выделять из воды одновалентные и многовалентные ионы, понижать степень ее жесткости, очищать от солей, микробов, пестицидов, гербицидов и углеводов. Нанофильтрация представляет собой чисто физический метод разделения сред и является реальной альтернативой многих существующих методов фильтрации (например, с использованием обратного давления).

Нанопористые материалы также могут использоваться в каталитических и теплообменных процессах, включая повышение эффективности охлаждения деталей за счет «выпаривания» холодной среды через микроскопические поры. Наноматериалы также представляют интерес в связи с созданием новых антикоррозионных покрытий, где они могут использоваться в самых разных целях (возможность замены хромированных покрытий, повышение адгезион-

ной способности лаков, альтернатива токсичным покрытиям, повышение стойкости покрытий к воспламенению, использование в качестве смазок и т. п.).

Из перечисленных задач особое значение имеет защита от коррозии, представляющая собой общетехническую и даже глобальную проблему, так как только в США наносимый коррозией экономический ущерб оценивается суммой около 300 млрд долл. в год. Ржавчина представляет собой естественно образующуюся смесь различных оксидов и гидроксидов железа, содержащую соли и ионы железа, которые автокаталитически увеличивают скорость коррозии. Нанопокрытия, особенно если им удастся придать способность к самозалечиванию, могут существенно снизить скорость коррозии.

Созданы фильтры для очистки жидкостей от взвешенных примесей с использованием полимерных мембран с нанопористой структурой. Основной элемент аппарата — фильтрующее устройство — представляет собой полые цилиндры из пористого полимера, на внешнюю поверхность которых нанесены пористые покрытия из нанопорошков нитридов, оксидов, оксинитридов титана, алюминия, циркония. Данные устройства обладают высокими фильтрующими характеристиками; они имеют высокую производительность по фильтрату, длительный срок эксплуатации при многократной гидродинамической регенерации без разборки конструкции аппарата.

Сочетание нанопорошковых адсорбентов с волокнистыми материалами (например, углетканями, базальтовыми волокнами и др.) позволило создать аппаратуру для очистки нефтесодержащих сточных вод. При этом только один аппарат, снабженный тремя слоями нанoadсорбента, разделенных слоями волокнистого материала, обеспечивает очистку эмульсий нефтепродуктов с исходной концентрацией 200–300 мг/л до уровня санитарных норм.

Переработка промышленных отходов. Наноструктурные материалы находят все возрастающее применение в процессах переработки и обезвреживания отходов. Например, дорогостоящая глубокая переработка вязких отходов нефтяной промышленности для получения бензинов и других углеводородов более эффективна при использовании в качестве каталитически активной добавки в исходной смеси 1% нанопорошка железа. Железо образует оксид железа, который является эффективным катализатором для обезвреживания таких соединений, как CO , NO_x , SO_2 .

Во многих случаях в качестве агентов окисления в растворах или аэрозолях могут использоваться активированные облучением частицы. Способность наноразмерных неорганических материалов с увеличенным диапазоном пор (10–100 нм) поглощать атомы тяжелых металлов может сыграть важную роль в переработке атомных отходов.

Обнаружено, что наноразмерные частицы TiO_2 , подвергнутые УФ-облучению, могут очищать воздух от различных загрязнителей, включая опасные органические соединения, вирусы и ядовитые химикаты. Наноразмерные частицы после соответствующей химической обработки их поверхности лигандами или реактивами могут эффективно связывать атомы тяжелых металлов или пассивировать загрязненные поверхности.

Введение активных агентов в отходы в местах их хранения или образования должно стать одним из основных методов очистки среды. На рисунке 5.16 показана схема очистки с использованием фотокаталитических систем.

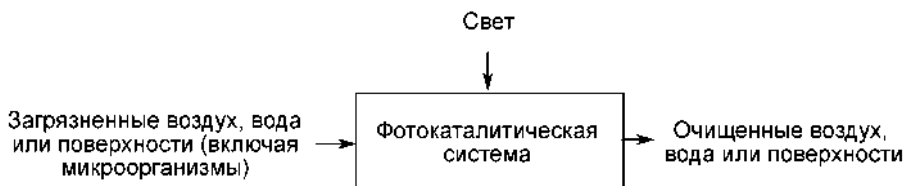


Рис. 5.16

Схема очистки воздуха, воды и почвы с использованием фотокатализатора в виде фотокаталитических систем (наночастиц диоксида титана)

Здесь в качестве фотокатализатора используется диоксид титана (наночастицы или тонкие пленки). Температура фотокаталитической реакции менее 100°C , фото- и термokatалитической — $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$; термokatалитической — более 200°C .

Процессы такого типа также могут применяться для окисления органических отходов и биологических загрязнителей. Можно считать доказанным, что введение наноструктурных материалов в жидкие отходы позволяет связать загрязняющие вещества. В результате отходы очищаются до уровня, безопасного для окружающей среды.

Средства защиты. Наноматериалы могут эффективно использоваться для создания различных средств защиты в качестве компонентов свето- и теплопоглощающих материалов; поглотителей электромагнитного излучения, радиационной и биологической защиты. Экспериментальные данные свидетельствуют о возможности практического использования эффектов ослабления рентгеновского и гамма-излучения ультрадисперсными системами для создания средств радиационной защиты медицинского и промышленного назначения.

Возможные способы использования нанотехнологий для охраны окружающей среды приведены в таблице 5.3. Большинство экспертов уверены, что будущее энергетики связано с использованием водорода, который станет основным грючим для производства всех остальных видов электрической и тепловой энергии. Водородная энергетика, в свою очередь, предполагает эффективное получение, накопление и расход водорода, включая крошечные наноячейки для хранения водорода (для мобильных устройств) и очень мощные аккумулирующие батареи для децентрализованного снабжения электричеством и теплом домов, стационарных промышленных и транспортных устройств и т. д. Ожидается, что нанотехнологии должны сыграть важную роль в решении некоторых задач, связанных с предполагаемым «круговоротом» водорода в промышленности и бытовой технике.

Ключевой проблемой является накопление и хранение газообразного водорода, особенно в мобильных и миниатюрных устройствах, где не может быть и речи о сжижении водорода под давлением или его охлаждении до сверхнизких температур. Высокоперспективными материалами для этих целей представля-

ются нанопористые вещества со специфически большой активной поверхностью. Помимо углеродных нанотрубок исследователи возлагают большие надежды на металлоорганические сотовые структуры типа нанокластеров из частиц оксида цинка. Из этих веществ легко создаются крупные по размерам и легкие пористые решетки с открытыми порами и каналами нанометрового размера. Такие пористые твердые тела при малом весе (плотность $0,59 \text{ г/м}^3$) обладают высоким значением внутренней поверхности пор (около $3000 \text{ м}^2/\text{г}$), значительно превосходящим соответствующие параметры для углеродных нанотрубок ($200 \text{ м}^2/\text{г}$), цеолитов ($700 \text{ м}^2/\text{г}$) и активированных углей ($800\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 5.3

Возможные способы применения нанотехнологий в экологии и энергетике

Проблемы экологии и энергетике	Возможности использования нанотехнологий	Экономические, социальные и технические задачи
Повышение температуры атмосферы Земли	Поиски альтернативных источников энергии (отказ от сжигания ископаемого топлива, использование природных источников). Повышение КПД устройств, работающих на солнечной энергии. Новые топливные элементы	Развитие экологически безопасных транспортных средств. Развитие и производство новых источников энергии (топливные элементы и т. п.). Широкое внедрение новых типов материалов (на основе углеродных нанотрубок и т. п.)
Загрязнение среды диоксином	Поиск новых материалов, способных заменять хлорсодержащие пластики. Создание биодатчиков, способных к длительному и точному мониторингу окружающей среды. Создание нанопорошков для борьбы с загрязнением окружающей среды. Создание наночистот	Создание общества и экономики «безотходного» типа; прекращение выпуска экологически опасных веществ; полная переработка отходов; полное предотвращение образования диоксида
Кислотные дожди	Поиски альтернативных источников энергии (отказ от сжигания ископаемого топлива); использование природных источников; повышение КПД устройств, работающих на солнечной энергии	Уменьшение или прекращение выброса оксидов серы и азота транспортными и промышленными установками

По-видимому, такие вещества разумнее применять для создания не крупных аккумуляторов энергии, а небольших транспортабельных батарей и топливных элементов, а также, например, миниатюрных источников питания для компьютеров, портативных видеокамер, мобильных телефонов и беспроводных приборов. Для промышленности и экономики имело бы большое значение достижение 10%-ной накопительной емкости (в пересчете на вес водорода относительно общего веса конструкции), когда топливные элементы станут примерно в 10 раз превосходить по энергоемкости существующие литиевые аккумуля-

торы. В целом стоит отметить, что наноструктурные материалы приобретают все большее значение в разработках и производстве электродов, катализаторов и мембран топливных элементов.

Переход к экологически чистой водородной энергетике произойдет лишь тогда, когда будут разработаны экономически выгодные методы получения водорода из воды, что позволит окончательно отказаться от использования ископаемых углеводородов. Прогнозировать время этого принципиального изменения основ энергетике почти невозможно, тем более что эта проблема связана не только с технологическими разработками, но и глобальными экономическими вопросами, включая ситуацию с запасами ископаемых видов топлива. Согласно оценкам, сегодняшняя годовая потребность в нефти составляет 3,4 млрд т, а достаточно точно разведанные ее запасы (с учетом стандартных технологий добычи) соответствуют примерно 140 млрд т. По некоторым предположениям, еще 100 млрд т нефти, предположительно, могут содержать месторождения в арктической зоне и на морских глубинах. В настоящее время добыча нефти в этих регионах затруднена по различным техническим причинам. Например, в северных районах из-за низкой температуры нефть обладает высокой вязкостью, в результате чего многие современные технологии ее добычи оказываются малоэффективными.

Еще одно направление использования НТ в энергетике и экологии связано с созданием новых, высокоэффективных изоляционных материалов. Например, создаваемый на основе нанопористой кремниевой кислоты материал по своим теплоизоляционным характеристикам (коэффициент теплопроводности около 18 кВт/(м·К)) значительно превосходит используемые в настоящее время изоляторы. Кроме того, нанопористые материалы можно комбинировать с вакуумной изоляцией, что позволяет дополнительно уменьшить теплопроводность (лежащий в основе этого механизм заключается в том, что средняя свободная длина пути молекул воздуха превышает размер пор, в результате почти полностью подавляется конвекция). На сегодня объем мирового рынка микропористых изоляционных материалов уже составляет примерно 150 млн долларов, и в будущем ожидается его рост и развитие, поскольку такие материалы имеют очень большой диапазон применения (криогенная техника, хранилища горючего, строительство и автомобилестроение и многое другое).

5.5. Применение наноматериалов в военной технике

Нанотехнологиям предстоит стать ключевой отраслью для создания сверхсовременного и сверхэффективного вооружения, а также средств связи.

Композиционные материалы давно используются в оборонной промышленности. Например, для повышения прочности и уменьшения массы авиационной техники широко применяют пластики, армированные стекловолокном и углеродными волокнами. Развитие нанотехнологий в последние годы привело к возникновению совершенно нового класса таких материалов с повышенными характеристиками, а именно нанокомпозитов или композитов с нанопримесями.

Введение наноматериалов в некоторые композиты дает возможность почти вдвое повысить коэффициенты упругости и твердости, увеличить на 50% прочность на растяжение и вязкость, а также в 10 раз (на порядок) снизить их проницаемость для различных жидких веществ. Чередование в гибридных материалах тонких слоев жестких и пластичных полимеров позволяет создать очень легкие и прозрачные щиты для индивидуальной защиты. Введение нанотрубок в качестве наполнителя придает некоторым композиционным материалам электропроводность и другие важные свойства.

Композиты с добавками углеродных нанотрубок обладают исключительно высокой прочностью при растяжении, что позволяет создавать на их основе качественно новые, высокопрочные и очень легкие конструкционные материалы.

Так называемые многофункциональные полимерные материалы могут быть использованы при изготовлении ракетных двигателей, динамичных и разворачивающихся в пространстве конструкций, а также при производстве многих стандартных предметов армейского оборудования (например, резервуаров, шин и т. п.).

В военном деле наноматериалы применяются в качестве радиопоглощающего покрытия самолетов-невидимок «Стелс» (рис. 5.17), в новых видах взрывного оружия. В «графитовой бомбе» используются углеродные нановолокна, выводящие из строя энергосистемы противника.

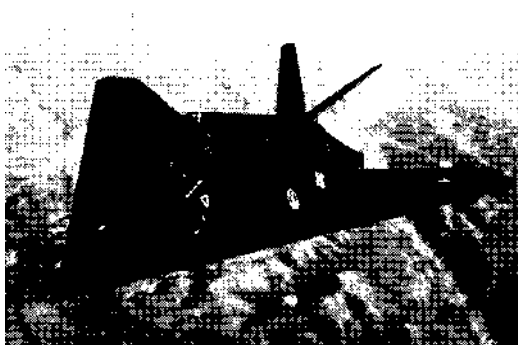


Рис. 5.17

Самолет-невидимка «Стелс»

Производство более легких и прочных материалов, безусловно, будет способствовать развитию разнообразных типов стрелкового и ствольного оружия, дальность действия которого возрастет за счет использования более эффективных зарядов и соответственно большей скорости вылета снаряда любого типа из ствола. Для баллистических ракет, самолетов и разнообразных летательных аппаратов использование более легких и прочных наноматериалов будет означать повышение скорости и дальности полета, повышение нагрузки и (или) уменьшение размеров и массы всей установки.

Предполагается, что нановолокнистые композиты постепенно вытеснят (вплоть до полной замены) сталь в качестве конструкционного материала для изготовления стволов, затворов и других элементов стрелкового и легкого ору-

жия. В обозримом будущем это позволит вообще избавиться от применения металла в производстве стрелкового оружия любых типов, вплоть до отказа от тяжелых материалов (типа свинца) для изготовления пуль, так как стрельба будет производиться метательными элементами из легких материалов.

В настоящее время почти все виды сердечников бронебойных снарядов и пуль изготавливаются из материалов повышенной плотности, чаще всего из сплавов вольфрама с обедненным ураном в виде цилиндрических стержней с заостренным наконечником. Подкалиберные снаряды ускоряются в оружейном стволе за счет использования гильзы, отделяющейся от снаряда после вылета из ствола. Плотность чистых вольфрама и урана составляет 19,3 и 19,0 г/см³, что почти соответствует предельной плотности упаковки тяжелых атомов кристаллической решетки в природе. Вследствие этого любые технологии, в том числе и наноматериалы, практически не могут сколь-нибудь заметным образом изменить реальную плотность таких сердечников.

Принципиально иной путь использования наноматериалов для повышения пробивной эффективности бронебойных снарядов связан с применением взрывчатых зарядов заданной формы. В снарядах такого типа металлические наночастицы могут находиться в конической обкладке, которая при ударе и взрыве трансформируется, создавая высокотемпературную реактивную струю. Кроме этого, некоторого улучшения конструкции снарядов следует ожидать и от использования новых взрывчатых веществ, производимых на основе нанотехнологий.

Современные ракеты среднего класса «земля — земля» с дальностью полета несколько сот километров обычно имеют длину более 10 м, а их боеголовка, как правило, весит около 1 т. Внедрение нанотехнологий в производство оружия этого класса обеспечит при сохранении массы боеголовки некоторое сокращение общей массы и размеров прежде всего за счет использования более легких конструкционных материалов.

5.5.1. Проблемы национальной безопасности

Министерство обороны США более 10 лет назад признало важность исследований по нанотехнологиям и активно способствовало развитию работ в этой области. Основные направления, представляющие интерес для национальной обороны США, перечислены ниже.

1. Исследования по автоматике и робототехнике, направленные на уменьшение численности персонала, снижение риска для военнослужащих и повышение эффективности военной техники. Например, применение наноматериалов может привести к снижению веса беспилотного истребителя на тонны, что обеспечит повышение его боевых характеристик. Отсутствие ограничений на значения перегрузки таких самолетов повысит их эффективность.

2. Разработка более прочных и легких материалов для боевой техники, что позволит снизить стоимость ее эксплуатации и повысить рабочий ресурс.

3. Разработка улучшенных датчиков химического, биологического и ядерного оружия.

В США в ближайшие годы ожидается коммерческое производство металлооксидных наночастиц (для обеззараживания боевых отравляющих веществ, для защиты армии и населения при нападении террористов), а также высокопористых нанокомпозитов в виде таблеток или гранул для очистки и дезинфекции воздуха (например, в самолетах, казармах, офисах и т. п.).

Следует, однако, иметь в виду и токсическое действие наночастиц на живые организмы. Известно отрицательное влияние частиц кремниевых соединений и бериллия на здоровье человека, но, в принципе, и другие вещества в виде ультрадисперсных порошков, включая углеродные нанотрубки, могут быть потенциально опасными и требуют осторожного обращения.

Нанотехнологии могут, очевидно, широко использоваться при разработке многих нетрадиционных видов оружия, особенно связанных с производством новых источников энергии, новых материалов, включая электромагнитное ускорение пуль и снарядов.

В течение ближайших 10 лет можно ожидать появления новых типов легкого и стрелкового оружия из наноматериалов, практически не содержащих металлов, а также новой бронебойной техники.

5.5.2. Броня и средства защиты

Бронирование и средства защиты полицейских и солдат всегда являлись одной из важнейших задач. Применявшаяся ранее так называемая тяжелая защита традиционно представляла собой просто толстый слой прочного и плотного вещества (например, стали), иногда защищенного с внешней стороны тонким слоем другого материала.

В 1960-х гг. американской компанией «Дюпон» был предложен материал высокой прочности — синтетическое волокно кевлар. Благодаря прочным межмолекулярным связям кевлар существенно прочнее стали и намного легче любого высокопрочного сплава.

Кевлар был принят на вооружение для изготовления бронежилетов для защиты от пуль солдат и полицейских. В ткань вшивали металлические пластины для дополнительного увеличения прочности (рис. 5.18).



Рис. 5.18

Бронежилет из кевлара

Все дальнейшие разработки также были направлены на повышение прочности и снижение массы. Японские ученые разработали для легких и удобных бронежилетов материал цейлон.

Однако ни кевлар, ни цейлон, как показала баллистическая экспертиза, не давали полной гарантии для защиты персонала.

Нанотехнологии и создаваемые на их основе новые материалы могут принципиально изменить классические виды бронезащиты.

На основе нанокompозитов или структурированных волокон создают очень легкие и прочные костюмы, доспехи или «униформы» из материалов, которые можно назвать легкобронированными (рис. 5.19). Такие вещества и материалы становятся все более популярными в сухопутных войсках и авиации. Надежную защиту от стрелкового оружия уже сейчас может обеспечить одежда из нановолокнистой ткани, предназначенной для изготовления сверхлегкой брони или доспехов, вдвое превосходящих по характеристикам все существующие образцы.

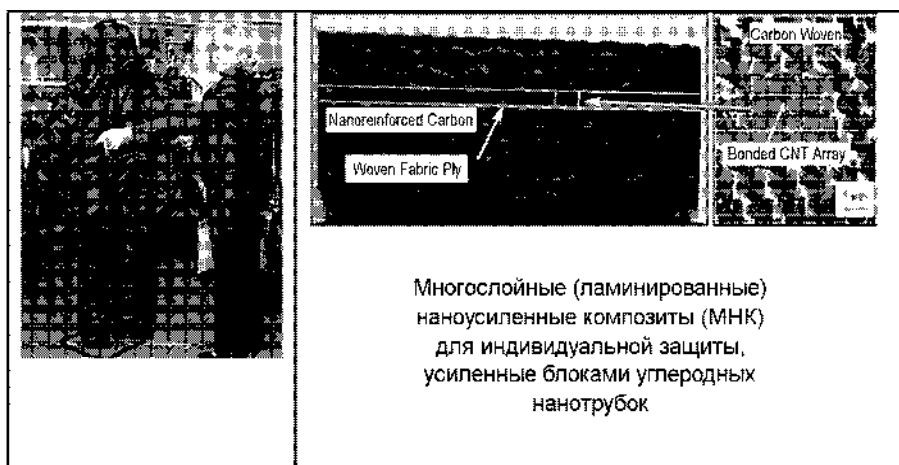


Рис. 5.19

*Легкобронированные костюмы на основе нанокompозитов
или структурированных волокон*

Нановолокнистые материалы также планируется использовать для создания тонкослойных покрытий, содержащих наноструктуры заданного типа, способных поглощать или отражать излучение заданной частоты, что должно обеспечить защиту военнослужащих от возможного лазерного или микроволнового облучения.

Можно ожидать не только разработки некоторых типов усовершенствованной тяжелой брони, но и значительных изменений в экипировке и обмундировании личного состава, а также средств защиты. Создаваемые на основе нанотехнологии материалы обычно имеют небольшую плотность и не могут служить защитой от мощных бронебойных снарядов, осколков и других элементов с высокой кинетической энергией. Возможно, такая замена станет важной в обозримом будущем, когда будут созданы, например, покрытия из

аморфных сплавов или металлических стекол. Перспективно использование наноматериалов в области производства так называемых легких видов брони, предназначенных для защиты от пуль и небольших осколков, а не от мощных бронебойных средств.

5.5.3. Аэронавтика и космические исследования

Развитие космической техники сдерживается высокой стоимостью вывода грузов на орбиту, особенно для полетов на большие расстояния (например, за пределы Солнечной системы). Эти сложности стимулируют поиски новых методов снижения размеров и массы космических аппаратов, а также повышение эффективности систем запуска. Многие из возникающих при этом проблем могут быть решены при использовании наноструктурных материалов и устройств. В частности, такие материалы могут быть особенно полезны при изготовлении легких, прочных и термостойких деталей самолетов, ракет, космических станций и исследовательских зондов для дальних космических полетов. Более того, возможно, в условиях космического пространства (отсутствие гравитации, высокий вакуум) удастся организовать исследования или даже производство таких наноструктур и наносистем, которые затруднительно получить на Земле. Область возможных применений нанотехнологии в авиации и космической технике очень широка.

Развитие авиационного транспорта зависит главным образом от развития моторостроения, прогресса аэродинамики и создания новых конструкционных материалов. Нанотехнология имеет особое значение именно в методах разработки и изготовления совершенно новых конструкционных материалов. Например, для двигателей сверхзвуковых пассажирских самолетов необходимы композиционные керамические материалы с высокой термостойкостью (до 1000–1600°C), а для других деталей — термостойкие полимеры или полимерные композиты, выдерживающие температуры до 200–400°C. Еще более жесткие условия выдвигают разработчики космических аппаратов. Используемые в космических аппаратах материалы должны обладать повышенной термостойкостью (до 3000°C), прочностью и другими особыми характеристиками.

С 1960-х гг. США и СССР в качестве элементов питания для своих космических зондов использовали термоэлектрические материалы, которые преобразовывали теплоту, выделяемую при радиоактивном распаде, в электричество. Эти материалы, однако, обладают очень низким КПД.

Разработан высокоэффективный материал, который способен преобразовывать даже не теплоту, а саму радиацию в электроэнергию. Новый наноматериал представляет собой множество слоев углеродных нанотрубок, наполненных золотом и окруженных гидридом лития. Радиоактивные частицы, ударяющиеся о золото, выбивают из него высокоэнергетические электроны. Электроны проходят по нанотрубкам и попадают в гидрид лития, откуда и продолжают свой путь по электродам. Исследуемый материал позволил получить в 20 раз большую отдачу от радиоактивного распада, нежели при использовании термоэлектрических материалов.

Устройства на основе этой технологии могут быть достаточно малы, чтобы обеспечивать электроэнергией космические зонды, самолеты и даже наземный транспорт. Это, однако, произойдет, по словам разработчиков, не раньше чем через десять лет — примерно столько времени нужно для внедрения этого метода.

Поэтому стремятся повышать эффективность уже применяемых на атомных станциях материалов. Введение в термоэлектрик нанотрубок позволило существенно увеличить удельную электрическую мощность. Нанотрубки ориентируют таким образом, чтобы наиболее эффективно использовать энергию радиационного излучения (рис. 5.20).

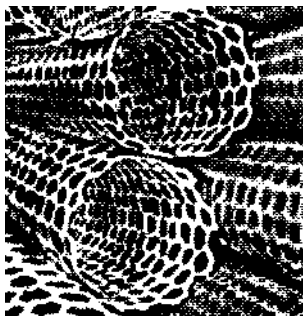


Рис. 5.20

Ориентированные блоки нанотрубок

Термоэлектрики (рис. 5.21) могут стать компактными и очень удобными источниками энергии как для космических аппаратов, так и для земных автомобилей. Но это, как признают ученые, лишь далекая перспектива. Предстоит провести еще очень много научной работы, прежде чем технология будет готова к коммерциализации.

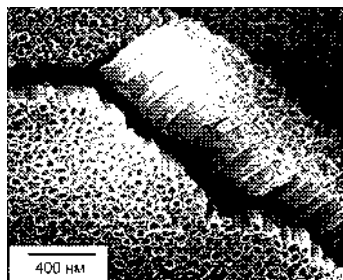


Рис. 5.21

*Термоэлектрики — перспективные источники энергии
для космических аппаратов*

Успехи нанотехнологии позволяют надеяться на создание сверхлегких и сверхпрочных материалов, пригодных для использования в сверхзвуковой и космической технике будущего. Одним из направлений стало получение нанокомпозитов — материалов, в которых каждый компонент образует отдельную структуру, однако атомы этих структур дополнительно взаимодействуют друг с другом, создавая новые структуры и свойства.

5.6. Наноматериалы для атомной энергетики

Основные разработки материалов для атомной отрасли производятся ВНИИНМ им. академика А. А. Бочвара и в Центре нанотехнологий и наноматериалов Росатома.

Конструкционные ферритно-мартенситные радиационно-стойкие, дисперсно-упрочненные оксидами иттрия нанометрового размера стали (ДУО-стали), способствуют повышению стойкости оболочек тепловыделяющих элементов ТВЭЛов (рис. 5.22) и увеличению глубины выгорания ядерного топлива в активной зоне.

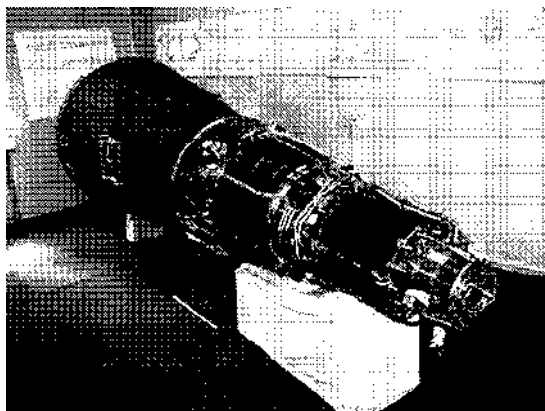


Рис. 5.22

Установка «Топаз-2»

Технология получения ДУО-стали предусматривает получение быстрозакаленных порошков стали методом центробежного распыления расплава, твердофазное легирование оксидами иттрия в атриторе, компактирование порошков и термомеханическую обработку для создания в матрице стали выделений оксидов иттрия нанометрового масштаба. Частицы оксидов иттрия имеют размер 5–10 нм и в основном располагаются в теле зерна.

Из таблицы 5.4 сопоставления эксплуатационных свойств опытных сталей и ДУО-сталей следует, что ДУО-стали имеют более чем 10-кратное увеличение жаропрочности по сравнению со сталью, изготовленной по штатной технологии.

Таблица 5.4

Жаропрочность штатной стали и ДУО-стали

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	Тип материала	Время до разрушения, ч
650	140	Стали по ТУ	392
		ДУО-сталь	Нет разрушения образцов, испытания остановлены после 3000 ч
700	120	Стали по ТУ	2,3
		ДУО-сталь	187

Для исследовательской техники и бытового применения требуются высокопрочные и упругие материалы с высокой электропроводностью.

В Бочваровском институте разработаны технологии нового класса высокопрочных Cu–Nb обмоточных проводов прямоугольного сечения со следующими свойствами: предел прочности 1100–1250 МПа при электропроводности около 70% от электротехнической меди.

На рисунке 5.23 приведены примеры электропроводного нанокompозитного медно-ниобиевого провода, полученного методом глубокой пластической деформации. Нанокompозит имеет прочность стали при электропроводности, близкой к меди.

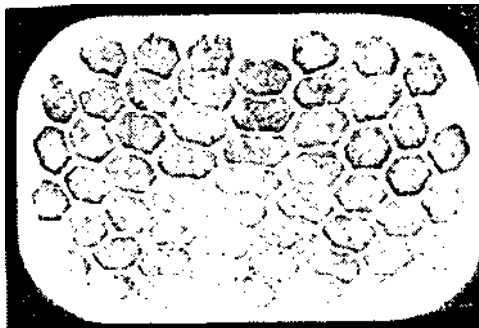


Рис. 5.23

Макроструктуры разработанных обмоточных микрокомпозиционных Cu–Nb проводов крупного сечения (размеры сечений от 2×3 мм до 4×6 мм, длина 100–200 мм) для импульсных магнитных систем (в каждом элементе, видимом на макроструктуре, содержится до миллиона волокон на квадратный миллиметр)

Помимо проводов крупного сечения разработаны высокопрочные Cu–Nb тонкие провода диаметром от 0,4 до 0,05 мм со следующими свойствами: предел прочности — 1300–1600 МПа, электропроводность — 70–80% от меди. Доказана возможность создания контактных проводов и на их основе микроизделий нового поколения с существенно более высоким комплексом свойств.

На рисунке 5.24 показано распределение по механическим свойствам и электропроводности традиционных проводящих материалов и новых наноструктурных электропроводных композитов.

Для равномерного распределения боридов в бористой коррозионно-стойкой стали использован метод сверхбыстрого охлаждения частиц расплава с получением рентгеноаморфной структуры. При последующих переделах образуются выделения боридов нанометрового уровня. Переход к наноструктурным боросодержащим выделениям (от 10 до 100 нм) позволяет увеличить содержание бора в 3–4 раза при сохранении пластичности и свариваемости нержавеющей сталей. Изготовлены тонкостенные трубы из бористых коррозионно-стойких сталей с толщиной стенки в десятые доли миллиметра.

Переход к нанометрическим структурам позволил в несколько раз увеличить токонесущую способность сверхпроводников.

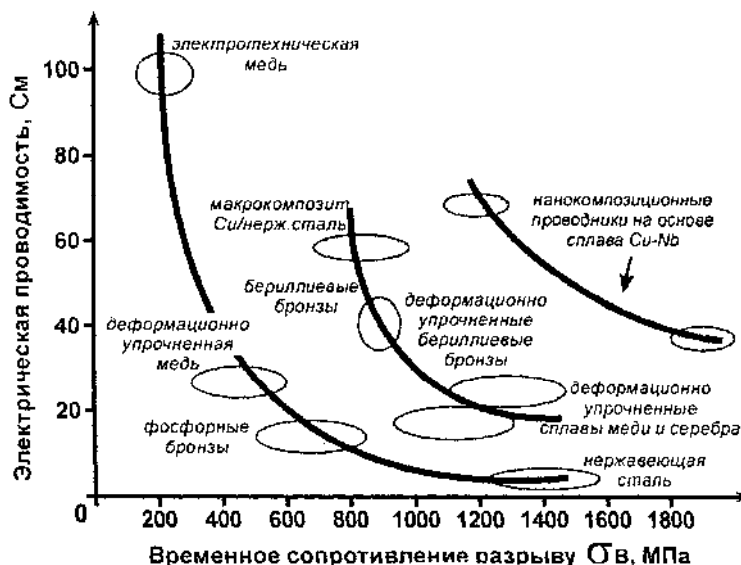


Рис. 5.24

Распределение традиционных и наноструктурных электропроводных материалов по механическим свойствам и электропроводности

В Бочваровском институте изготовлено более 100 т многокилометровых сверхпроводящих нанокмпозитивов с размером структурных составляющих 5–50 нм. Пример структуры сверхпроводящего Nb–Ti провода показан на рисунке 5.25. Размер выделений титана в волокнах составляет 10–50 нм.

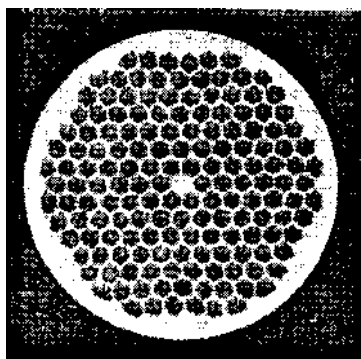


Рис. 5.25

Nb–Ti сверхпроводник, диаметр провода 0,85 мм

Повышение параметров магнитных систем при одновременном уменьшении их габаритов обусловлено необходимостью создания малогабаритных сверхскоростных электродвигателей и генераторов для авиакосмической, автомобильной и приборостроительной отраслей.

В Бочваровском институте разработана технология получения нанокристаллических магнитных материалов методом центробежного распыления расплава и создано опытно-промышленное производство нанокристаллических

магнитных материалов, превосходящих лучшие показатели магнитной энергии ферритов бария и стронция от 6 до 8 раз.

Высокие магнитные свойства композитных магнитов достигаются при точном соблюдении фазового состава материала и создании структуры с размером кристаллитов основной магнитной фазы 20–30 нм (рис. 5.26).

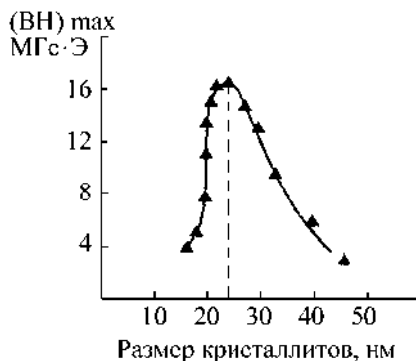


Рис. 5.26

*Зависимость магнитной энергии
от размера кристаллитов*

Магнитные материалы разрабатываются для использования в датчиках приборов диагностики состояния элементов конструкций активных зон ядерных реакторов, а также для применения в магнитных подвесках высокоскоростных устройств, применяемых в атомной технике.

5.7. Наноматериалы в строительной индустрии

Прочность строительного цементного камня может быть существенно повышена за счет модифицирования наноразмерными частицами — нанотрубками гидросиликата магния в количестве 1,5% от объема камня.

После твердения в воздушной среде при комнатной температуре предел прочности при сжатии модифицированного цементного камня составил 12,2 МПа, в то время как прочность камня без модификатора находилась на уровне 7,0 МПа. Таким образом, модифицирование структуры наноразмерными частицами значительно (в 1,7 раза) повышает прочность цементного камня.

Рост прочностных показателей бетонов, модифицированных наноразмерными частицами, определяется повышением общего уровня поверхностной энергии частиц твердой фазы материала, обуславливающего иные кинетику и результат процессов структурообразования, а также за счет возможности получения плотной структуры камня. Это обусловлено снижением вязкости цементного теста при совместном действии на цементную систему суперпластификаторов и наноразмерных частиц.

Введение в структуру бетона микро- и ультрадисперсных наполнителей существенно увеличивает совокупную площадь поверхности границы раздела. Так, например, совокупная площадь поверхности частиц крупного и мелкого

наполнителя в 1 м^3 обычного тяжелого бетона составляет порядка 4500 м^2 , а в современных порошковых бетонах достигает $300\,000 \text{ м}^2$.

Значительный рост удельной площади поверхности границ раздела, а вместе с ней и значений удельной поверхностной энергии положительно сказывается на значениях предела прочности при сжатии получаемых бетонов в возрасте 14 сут. Зависимость предела прочности при сжатии бетона от дисперсности зерен наполнителя приведена на рисунке 5.27.

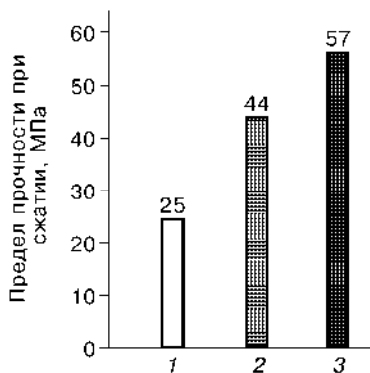


Рис. 5.27

Зависимость предела прочности при сжатии бетона от дисперсного состава наполнителя (возраст 14 сут):

1 — мелкозернистый бетон (МБ); 2 — тонкозернистый бетон (ТБ); 3 — ТБ с наночастицами.

Значительный рост прочности бетона, структура которого модифицирована наноразмерными частицами, обусловлен тем, что частицы ускоряют процесс гидратации клинкерных минералов цемента. Введение в структуру бетона наноразмерных частиц положительно сказывается на условиях роста и устранения трещин в хрупком теле бетона при его деформировании.

Наноразмерные частицы могут служить наиболее перспективными модификаторами структуры цементного камня и бетонов на его основе, так как являются зародышами центров кристаллизации новой фазы, проявляют высокую химическую активность и обеспечивают снижение внутренних напряжений в системе, тем самым повышая прочность и долговечность материала.

Покрывая глиняные изделия водорастворимыми полимерными наноразмерными дисперсиями, можно придать их поверхности водостойкость, что означает отказ от традиционного использования обжига для обработки строительных материалов. Такие материалы могли бы найти широкое применение при строительстве защитных дамб и т. п.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насколько необычны структура и свойства новых углеродных наноструктур, настолько же разнообразны возможности их использования в самых разных сферах деятельности человека.

К ним, в частности, относятся следующие.

1. Новые высокопрочные конструкционные материалы на основе нанотрубок как основного несущего компонента или наполнителя (которым могут быть и фуллерены, и нановолокна, и нанотрубки) в композиционных материалах. Теоретические предсказания и компьютерное моделирование дают рекордные значения прочности как на сжатие, так и на растяжение и изгиб (в диапазоне от нескольких десятков до 100 ГПа). Это в десятки раз выше, чем у высокопрочных сталей при плотности в 6 раз меньше. Кроме конструкционных материалов наноструктурами могут упрочняться автомобильные покрытия, полимеры, лакокрасочные покрытия, стекла, бетоны.

Провести натурные испытания нанотрубок на прочность и разрушение весьма непросто. Предложено несколько способов для этого: сжатие в полимерной матрице, изгиб, растяжение. Из-за экспериментальных трудностей наблюдается разброс измеренных значений прочности ($\sigma_b = 50\text{--}150$ ГПа). Даже если принять в качестве оценки $\sigma_b = 50$ ГПа, это более чем в 10 раз выше, чем у самых прочных сталей, при плотности в несколько раз меньшей, т. е. удельная прочность бездефектных нанотрубок как минимум в десятки раз выше, чем у высокопрочных легированных сталей.

2. Ультратвердые покрытия (на уровне твердости алмаза, возможно даже и выше) для инструментов, трущихся пар, износостойких материалов.

3. Смазочные составы и присадки к маслам для работы в экстремальных условиях, повышающие служебные характеристики пар трения.

4. Контейнеры водородного топлива.

5. Зонды для сканирующей микроскопии, атомных манипуляторов, наномеханических накопителей информации.

6. Защитные экраны от электромагнитного излучения, высоких температур, стелс-технологий (невидимых для радаров поверхности).

7. Сверхпрочные канаты для запуска и удержания спутников на геостационарной орбите.

Для эффективного развития науки и технологий наноструктурных материалов необходимо в ближайшие годы решить следующие важнейшие проблемы:

- освоение технологии изготовления наноструктурных систем «снизу вверх», используя наноразмерные структурные элементы, а не «сверху вниз», как в большинстве применяемых сейчас методов;

- освоение производства наноматериалов с минимумом исходных веществ и отсутствием вредных отходов;

- разработка новых способов обработки наноструктурных материалов и изготовления из них деталей;

- разработка контролируемого управления процессами с диагностикой в реальном времени и точных стандартов надежности изделий;
- разработка методов теоретического крупномасштабного производства, включая новые способы обработки материалов и деталей и манипулирования ими;
- разработка процессов изготовления нанофазных керамических и композитных изделий с окончательными размерами и регулированием мелкозернистой структуры и характеристик на наномасштабном уровне;
- открытие и разработка уникальных магнитомягких и магнитотвердых наноструктурных материалов, которые могут применяться в различных областях, включая информационную технику;
- разработка наноструктурных твердых сплавов для создания высококачественных режущих инструментов, обладающих повышенной износостойкостью и ударной вязкостью;
- разработка сверхпрочных и ударопрочных наноструктурных конструкционных материалов;
- разработка методов получения наноструктурных защитных покрытий с повышенной стойкостью к электрическим, химическим, термическим, механическим и природным воздействиям;
- создание разнообразных нанокомпозитов (в частности, полимеров с наполнителями из наночастиц или углеродных нанотрубок) с новыми и улучшенными эксплуатационными характеристиками, включая значительно более высокую прочность и низкую воспламеняемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наноматериалы и нанотехнологии / Ж. И. Алферов, А. Л. Асеев, С. В. Гапонов [и др.] // Микросистемная техника. — 2003. — № 8. — С. 3–13.
2. *Альтман, Ю.* Военные технологии. — М. : Техносфера, 2006. — 424 с.
3. *Андриевский, Р. А.* Наноматериалы: концепции и современные проблемы // Российский химический журнал. — 2002. — Т. 46, № 5. — С. 50–56.
4. *Андриевский, Р. А.* Наноструктурные материалы — состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. — 2001. — № 6. — С. 5–11.
5. *Андриевский, Р. А.* Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. — М. : Академия, 2005. — 192 с.
6. *Барбенцов, В. Д.* Консолидация нанопорошков методом газовой экструзии / В. Д. Барбенцов, М. И. Алымов, С. С. Белов // Нанотехника. — 2006. — № 4. — С. 57–64.
7. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник, В. М. Фомин, А. П. Алхимов [и др.]. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. — 289 с.
8. *Валиев, Р. З.* // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1, № 1–2. — С. 56–59.
9. Машиностроительная керамика / А. П. Гаршин, В. М. Громянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — СПб. : Изд-во СПбГТУ, 1997. — 726 с.
10. *Голованенко, С. А.* Двухфазные низколегированные стали / С. А. Голованенко, Н. М. Фонштейн. — М. : Металлургия, 1986. — 207 с.
11. *Головин, Ю. И.* Введение в нанотехнику. — М. : Машиностроение, 2007. — 496 с.
12. *Горынин, И. В.* Конструкционные материалы для освоения арктического шельфа // Вестник РАН. — 1990. — № 1. — С. 8–15.
13. Экономнолегированные стали с наномодифицированной структурой для эксплуатации в экстремальных условиях / И. В. Горынин, В. А. Рыбин, В. А. Малышевский [и др.] // Вопросы металловедения. — 2008. — № 2. — С. 18–19.
14. Биоактивные системы на основе полимеров с наноструктурированной поверхностью / В. М. Елинсон, Н. С. Сергеева, А. К. Свиридова [и др.] // Высокие технологии в промышленности России. — М., 2006. — С. 93–99.
15. *Журавлев, В. Н.* Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине / В. Н. Журавлев, В. Г. Пушин. — Екатеринбург : Уральское отделение РАН, 2000. — 150 с.
16. *Каблов, Е. Н.* Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник РАН. — 2002. — Т. 72, № 1. — С. 3–12.
17. *Лихачев, В. А.* Эффект памяти формы / В. А. Лихачев, С. Л. Кузьмин, З. П. Каменцева. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1987. — 216 с.
18. *Лякишев, Н. П.* Российские нанотехнологии / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов. — 2006. — Т. 1. — С. 71–81.
19. *Лякишев, Н. П.* Нанокристаллические структуры — новое направление развития конструкционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. — 2004. — № 1. — С. 37–47.

20. *Матусевич, А. С.* Композиционные материалы на металлической основе. — Минск : Наука и техника, 1978. — 216 с.
21. *Металловедение. Сталь* : справочное издание : в 2 т. : пер. с нем. — М. : Металлургия, 1995.
22. *Моисеев, В. Н.* Основные направления развития титановых сплавов для современного машиностроения // *МиТОМ*. — 1997. — № 7. — С. 30–34.
23. *Раков, Э. Г.* Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 10. — С. 934–969.
24. *Назаренко, О. Б.* Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. — Томск : Изд-во ТГУ, 2005. — 148 с.
25. *Нанокompозиты: исследования, производство и применение* / под ред. А. А. Берлина, И. Г. Ассовского. — М. : Торус Пресс, 2004. — 224 с.
26. *Нанотехнологии в ближайшее десятилетие* : пер. с англ. / Дж. Уайтсайдс, Д. Эйглер, Р. Андерс [и др.]. — М. : Мир, 2002. — 292 с.
27. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований* : пер. с англ. / под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Альвиато-са. — М. : Мир, 2002. — 293 с.
28. *Научные школы МИСиС. 75 лет* : сб. науч. тр. — М. : МИСиС, 1997.
29. *Новые материалы* / кол. авторов ; под науч. ред. Ю. С. Карабасова. — М. : МИСиС, 2002. — 736 с.
30. *Обработка металлов взрывом* / А. В. Куприн [и др.]. — М. : Металлургия, 1991. — 496 с.
31. *Сплавы с эффектом памяти формы* : пер. с яп. / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки [и др.]. — М. : Металлургия, 1990. — 224 с.
32. Грант № 06-08-0859 РФ. Получение новых специальных конструкционных материалов и технологий получения из них полуфабрикатов, деталей, элементов конструкций для перспективных изделий ракетно-космической техники нового поколения с повышенными тактико-техническими характеристиками / Панин С. В. — 2006.
33. *Покропивный, В. В.* Неуглеродные нанотрубки. Обзор 1. Методы синтеза // *Порошковая металлургия*. — 2001. — № 9–10. — С. 50–63.
34. *Путилов, А. В.* Разработки ФГУП ВНИИМНМ им. академика А. А. Бочвара в области нанотехнологий и наноматериалов для атомной отрасли // *Российские нанотехнологии*. — 2007. — Т. 2, № 9–10. — С. 6–11.
35. *Наноматериалы* : учебное пособие / Д. И. Рыжонков [и др.]. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 365 с.
36. *Уорден, К.* Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение. — М. : Техносфера, 2006. — 224 с.
37. *Ушаков, И. В.* Управление механическими свойствами консолидированных аморфно-кристаллических материалов короткоимпульсным лазерным излучением // *Деформация и разрушение материалов*. — М. : ИМЕТ РАН, 2007. — С. 341–343.
38. *Харрис, П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры / пер. с англ. под ред. Л. А. Чернозатонского. — М. : Техносфера, 2003. — 336 с.
39. *Хартман, У.* Очарование нанотехнологии : пер. с нем. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 173 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Вопросы к главе 1

1. С какого открытия началась нанотехнология как наука?
2. Какое влияние оказывает размер зерна на долю поверхности раздела?
3. Сколько фаз содержат нанокристаллические материалы, состоящие из атомов одного вида?
4. Что понимают под нанотехнологией?
5. Что представляют собой наноматериалы?
6. Как классифицируют наноматериалы?
7. Каково термодинамическое равновесие нанокристаллических материалов?
8. Что такое наночастица?
9. Что представляют собой наноккомпозиты?
10. Какие законы описывают свойства наноматериалов?
11. Как изменяется доля поверхностных атомов при уменьшении размера зерна?
12. Какие факторы влияют на структуру границ нанокристаллических материалов?
13. С помощью каких характерных размеров можно описать физико-механические свойства наноматериалов?
14. Перечислите основные аллотропические модификации углерода.
15. Что представляет собой элементарная ячейка алмаза?
16. Чем определяется способность графита к расслаиванию?
17. Какой тип связи характерен для атомов углерода в плоскостях графита?
18. Какое из состояний аморфного углерода обладает наибольшей поверхностью?
19. Как изменяется теплопроводность и электропроводность графита, измеренная в направлении плоскости слоев графита (в графеновой плоскости), по сравнению с теплопроводностью, измеренной в поперечном направлении?
20. Чем различаются α - и β -графит?
21. Какие типы связей характерны для карбина?
22. Какие материалы относят к аморфному углероду?
23. Чем различаются α - и β -карбин?
24. Какое свойство позволяет использовать карбин в фотоэлементах?
25. Что означает понятие «кластер»?
26. Какой тип связи характерен для кластеров углерода?
27. Какое строение могут иметь кластеры углерода?
28. Какое число (четное или нечетное) характерно для кластеров углерода, содержащих более 30 атомов?
29. Какое количество атомов приближает свойства кластера к объемному материалу?
30. Каких размеров могут достигать кластеры?
31. Объясните происхождение названия молекулы C_{60} .

32. Перечислите основные виды фуллеренов.
33. Чем объясняются различия в свойствах основных видов фуллеренов?
34. Какую форму имеют фуллерены?
35. Кому впервые удалось синтезировать молекулу C_{60} ?
36. Как принято обозначать фуллерены?
37. Перечислите основные способы получения фуллеренов.
38. Какова роль гелия в процессе получения фуллеренов?
39. Почему после синтеза фуллеренов необходима дополнительная обработка полученного сырья? В чем она состоит?
40. Что представляют собой эндофуллерены?
41. Как получают эндоэдральные комплексы?
42. Как могут располагаться интеркалированные атомы внутри фуллерена?
43. Чем фуллерит отличается от фуллерена?
44. Какое строение может иметь фуллерит?
45. Как различают клатрат и фуллерид?
46. Каковы условия превращения фуллерена в алмаз?
47. Какое влияние оказывают температура и давление на механические свойства получаемого фуллерита?
48. Какие модификации углерода входят в состав шунгита?
49. Из чего состоят углеродные нанотрубки?
50. Какие из разновидностей углерода относят к каркасным структурам?
51. Как различают нанотрубки в зависимости от расположения оси симметрии?
52. Какую структуру могут иметь нанотрубки?
53. Что понимают под хиральностью нанотрубок?
54. Какой вид в сечении чаще всего имеют многослойные нанотрубки?
55. Какой опыт подтверждает существование многослойных нанотрубок со структурой «русской матрешки»?
56. В каких зонах многослойных нанотрубок обычно располагаются интеркалированные атомы?
57. Нанотрубки каких размеров получают в настоящее время?
58. Какую роль в процессе каталитического пиролиза газообразных углеводородов играют Fe, Co и Ni?
59. С какой целью используют пористую подложку при получении нанотрубок?
60. В чем особенность физико-механических свойств нанотрубок?
61. Что такое легированная нанотрубка?
62. Назовите основные способы получения легированных нанотрубок.

Вопросы к главе 2

1. Перечислите основные методы исследования наноматериалов.
2. Какие основные требования предъявляют к методикам оценки размеров ультрадисперсных частиц?
3. Какие физические процессы применяют для исследования ультрадисперсных частиц?

4. Чем ограничивается разрешающая способность оптической микроскопии?
5. Что используют в качестве линз в электронных микроскопах?
6. Почему при исследованиях наночастиц с помощью электронных микроскопов необходимо использование специальных подложек? Что они собой представляют?
7. В чем состоят особенности подготовки образцов для электронно-микроскопических исследований?
8. За счет чего создается изображение в электронном микроскопе?
9. Что находится вдоль траектории электронов внутри электронного микроскопа?
10. Как ведет себя электронный пучок в просвечивающих электронных микроскопах?
11. Как ведет себя электронный пучок в сканирующих электронных микроскопах?
12. Могут ли электронные пучки распространяться без рассеяния в газовых средах?
13. Как изменяется контраст при исследовании тонких пленок и срезов полимерных материалов в просвечивающей электронной микроскопии?
14. Как формируется изображение при исследованиях методами просвечивающей электронной микроскопии?
15. Какую предварительную подготовку проводят для пористых и волокнистых материалов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии?
16. Какую величину ускоряющего напряжения применяют в просвечивающей электронной микроскопии для анализа металлической фольги и срезов других материалов толщиной 1–3 мкм?
17. Какое разрешение обеспечивается на светлопольном изображении при просвечивающей электронной микроскопии?
18. Какими электронами формируется темнопольное изображение в просвечивающем электронном микроскопе?
19. Как получают ультратонкую фольгу металлов для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии?
20. Какой метод электронной микроскопии позволяет оценить кристаллическую структуру отдельного зерна в нанокристаллических материалах?
21. Какой из методов просвечивающей электронной микроскопии обеспечивает получение наиболее полной информации о многослойных покрытиях?
22. Какие электроны регистрируют при исследовании неоднородных по составу поверхностей?
23. Что формирует изображение в сканирующем электронном микроскопе?
24. Какую разрешающую способность обеспечивают сканирующие электронные микроскопы в режиме вторичных электронов?
25. С какой целью в сканирующей электронной микроскопии образец устанавливают под углом к оси зонда?

26. Какие системы в сканирующей электронной микроскопии позволяют регистрировать электромагнитные излучения и оже-электроны?
27. Какие требования предъявляются к образцу для изучения структуры поверхности посредством сканирующей электронной микроскопии?
28. От чего зависит разрешающая способность сканирующей электронной микроскопии?
29. Какие характеристики позволяют электрону преодолевать энергетический барьер?
30. Каковы условия возникновения и поддержания туннельного тока?
31. Перечислите возможные области применения туннельного эффекта.
32. Какие микроскопы обладают наибольшей разрешающей способностью?
33. Какие материалы исследуют с помощью сканирующего туннельного микроскопа?
34. Какой метод электронной микроскопии позволяет осуществлять атомарную сборку путем захвата отдельных атомов и переноса их в новую позицию?
35. Какими свойствами должны обладать образец и зонд при проведении исследований в сканирующей туннельной микроскопии?
36. Возможно ли исследование непроводящих материалов методами сканирующей туннельной микроскопии?
37. Назовите основные методы сканирующей туннельной микроскопии.
38. Какой из методов сканирующей туннельной микроскопии позволяет исследовать образцы с развитым рельефом?
39. Назовите критерии качества зонда, используемого в сканирующей туннельной микроскопии.
40. Чем можно объяснить сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, полученных с помощью сканирующей туннельной микроскопии?
41. Какой из методов сканирующей туннельной микроскопии позволяет исследовать образцы с очень ровной поверхностью?
42. Перечислите возможности сканирующей зондовой микроскопии.
43. Какие методы сканирующей микроскопии позволяют исследовать непроводящие материалы?
44. Какие оптические методы могут применяться для исследования дисперсных систем?
45. Частицы какого размера могут оцениваться при использовании дисперсионного анализа?
46. Что исследуют с помощью ультрамикроскопа?
47. С какой целью используют нефелометрию?
48. Чем различаются нефелометрия и турбидиметрический метод?
49. Каково соотношение состава и размера частиц эталонной и исследуемой систем в нефелометрии и турбидиметрическом методе?

Вопросы к главе 3

1. Какие материалы относятся к объемным наноструктурным?
2. Какое положение занимают по отношению друг к другу составляющие наноструктурного материала?
3. В чем принцип изготовления наноструктур «сверху вниз» и «снизу вверх»?
4. Дайте классификацию наноструктур по Глейтеру.
5. Какое влияние оказывают физические поля на стабильность наноструктурных материалов?
6. Перечислите основные методы получения консолидированных наноматериалов?
7. Какое влияние оказывает структура материала на его основные механические свойства?
8. Какое влияние на характеристики прочности оказывает количество дефектов структуры?
9. За счет чего возможно снижение материалоемкости конструкций, изготовленных из наноструктурных материалов?
10. Какое влияние оказывают границы зерен и тройные стыки зерен на физико-механические свойства наноструктурных материалов?
11. Как могут вести себя легирующие элементы в области границ зерен наноструктурных материалов?
12. Какую форму могут иметь частицы нанопорошков в зависимости от условий их получения?
13. Перечислите основные методы получения ультрадисперсных материалов.
14. По какой причине считается условным разделение методов на физические и химические при получении ультрадисперсных материалов?
15. Каким образом можно регулировать скорость образования и роста зародышей новой фазы в химическом методе синтеза ультрадисперсных материалов?
16. Почему химические методы получения ультрадисперсных материалов относят к многостадийным?
17. Порошки каких веществ и с каким размером частиц получают при способе осаждения химическим методом?
18. В чем особенность порошков, получаемых химическим методом осаждения?
19. Какие операции необходимо провести после осаждения для получения порошков требуемого состава? Каков размер получаемых частиц?
20. В результате какой реакции возможно получение полиметаллической пленки?
21. Какие вещества используют при распылении струи расплава при получении порошков физическими методами?
22. С какой целью используют метод двойного распыления расплава при физическом методе получения нанопорошков?

23. Перечислите основные способы нагрева в технологии испарения — конденсации при получении нанопорошков.
24. В каких условиях возможно проведение процесса испарения — конденсации при получении нанопорошков?
25. Какие факторы оказывают влияние на размер и форму частиц нанопорошков в процессе испарения — конденсации? Какой размер частиц можно при этом получить?
26. Какие типы мельниц используют для получения нанопорошков?
27. Какое расположение барабана имеют аттриторы, а какое — самолейеры?
28. Чем различаются процессы дробления и измельчения при получении нанопорошков?
29. На какие стадии делится процесс измельчения при получении нанопорошков?
30. Что понимают под кратностью измельчения при получении нанопорошков?
31. К какому типу технологий: «снизу вверх» или «сверху вниз» — относится процесс измельчения?
32. В каком интервале обычно поддерживают соотношение массы шаров и измельчаемой смеси в аттриторе в ходе получения нанопорошков?
33. По какой причине при механическом измельчении затруднено получение частиц размером менее 10 нм?
34. Почему при механическом измельчении сложно получить продукт высокой чистоты?
35. Какие материалы можно измельчать механическим путем?
36. Каким образом возможно получение легированных нанопорошков и псевдосплавов в ходе механического измельчения?
37. Перечислите основные достоинства механических способов измельчения для получения нанопорошков.
38. Какие методы используют для получения объемных нанокристаллических материалов?
39. Назовите основные операции получения нанокристаллических материалов в порошковой металлургии.
40. Что должна обеспечивать консолидация нанопорошков при получении нанокристаллических материалов?
41. Какие методы предпочтительнее для получения нанопорошков тугоплавких металлов, какие — для чистых металлов?
42. Какое влияние оказывает температура плавления на размер частиц, получаемых при контролируемой кристаллизации из аморфного состояния?
43. Что оказывает влияние на плотность наноматериалов, получаемых методами порошковой металлургии?
44. По какой причине ограничивают температуру компактирования нанопорошков?
45. Какое влияние оказывает величина нагрузки на формирование связей между частицами при компактировании нанопорошков?

46. С какой целью применяют термовакуумное индукционное испарение при изготовлении порошковых материалов?
47. Чем может быть вызвано падение механических свойств компактированных нанокристаллических материалов?
48. Какие методы практически полностью позволяют исключить остаточную пористость нанокристаллических материалов?
49. Перечислите методы деформирования, используемые для формирования однородной нанокристаллической структуры.
50. Как изменяются форма и размеры заготовок после операций интенсивной пластической деформации?
51. Какое влияние на внутреннее строение нанокристаллического материала оказывает интенсивная пластическая деформация?
52. Какой размер зерен материала можно получить после интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования?
53. Какие материалы можно подвергать интенсивной пластической деформации для получения ультрамелкозернистой структуры?
54. С помощью какого метода интенсивной пластической деформации можно обрабатывать хрупкие материалы для получения изделий в виде тонких стержней и профилей?
55. Назовите достоинства и недостатки метода изотермическойковки для получения наноструктурированных заготовок.
56. Как распределяются напряжения в объеме наноструктурированной заготовки после всесторонней изотермическойковки?
57. В чем причина низкой термической стабильности материалов, наноструктурированных методом интенсивной пластической деформации?
58. С какой целью используют дисперсное упрочнение наноструктурных материалов?
59. Частицы каких фаз используют для дисперсного упрочнения наноструктурных материалов?
60. Какие вещества называют аморфными?
61. Что такое металлическое стекло?
62. Из какого состояния можно обеспечить переход вещества в аморфное состояние?
63. Какое термодинамическое состояние обеспечивает переход вещества в аморфную фазу?
64. Каким образом чаще всего получают аморфные металлические сплавы?
65. Какими по составу могут быть аморфные металлические сплавы?
66. В чем особенности аморфной структуры аморфных металлических сплавов?
67. Как принято оценивать склонность к переходу в аморфное состояние металлических сплавов?
68. Какими свойствами обладают аморфные металлические сплавы?
69. Каков оптимальный состав аморфных металлических сплавов?
70. С какой целью в состав аморфных металлических сплавов вводят металлоиды?

71. Какие элементы повышают термическую стабильность аморфных металлических сплавов?
72. Какое влияние на прочность аморфных металлических сплавов оказывают бор и углерод?
73. От содержания каких элементов зависит коррозионная стойкость аморфных металлических сплавов?
74. По какой причине ограничивают температуру эксплуатации аморфных металлических сплавов?
75. Какая скорость охлаждения обеспечивает получение аморфной структуры металлических сплавов?
76. На какие группы по составу подразделяют аморфные металлические сплавы?
77. Что получают в процессе аморфизации металлических сплавов?
78. Какая ширина ленты аморфного сплава может быть получена при центробежной закалке и при прокатке расплава? От чего зависит эта величина?
79. Как получают аморфную проволоку?
80. Какое оборудование применяют для получения порошков аморфных металлических сплавов?
81. В чем состоит принцип маркировки аморфных металлических сплавов?
82. Какие характеристики прочности обеспечивают аморфные металлические сплавы?
83. Как различаются характеристики пластичности при растяжении и сжатии аморфных металлических сплавов?
84. Какое влияние оказывают температура и скорость деформирования на характеристики пластичности аморфных металлических сплавов?
85. Какова зависимость между твердостью и прочностью аморфных металлических сплавов?
86. Как различается ударная вязкость кристаллических материалов и аморфных металлических сплавов?
87. Какое влияние оказывает радиационное облучение на механические свойства аморфных металлических сплавов?
88. Какие магнитные свойства обеспечивают аморфные металлические сплавы на основе железа?
89. С помощью какой термической обработки можно изменять магнитные свойства аморфных металлических сплавов на основе железа?
90. Какое влияние на магнитные свойства аморфных металлических сплавов на основе железа оказывает пластическая деформация?
91. Какими особыми свойствами обладают аморфные металлические сплавы на основе кобальта?
92. За счет чего возможно повышение термической стабильности аморфных металлических сплавов?
93. В каких областях возможно применение аморфных металлических сплавов?
94. Какие методы интенсивной пластической деформации используют для обработки полимерных материалов?

95. С какой целью в полимерные материалы вводят фуллерены и нанотрубки?
96. Какую предварительную обработку проводят для углеродных нанотрубок перед формированием композиционного полимерного материала?
97. Какое влияние оказывают углеродные нанотрубки на механические свойства композиционных полимерных материалов?
98. Перечислите основные методы нанесения нанопленок и нанопокровов.
99. Пленки какой толщины можно получать методом молекулярно-лучевой эпитаксии?
100. Каким образом можно регулировать толщину пленки, получаемой методом химического или физического парового осаждения?
101. На каких материалах можно получать покрытия с помощью метода магнетронного распыления?
102. Что представляют собой пленки Ленгмюра — Блоджетт?
103. Какие свойства могут обеспечивать многослойные наноструктурированные пленки?
104. Какие особенности структуры обеспечивают высокие характеристики свойств материалов с наноструктурными покрытиями?
105. Как изменяются свойства износостойких покрытий, упрочненных наноразмерными фазами?
106. Какой химический состав могут иметь наноструктурированные покрытия?
107. Как различают наноструктурированные покрытия по назначению?
108. Какие покрытия используют в качестве наноструктурных износостойких?
109. Какое вещество чаще всего используют в качестве смазывающей фазы в антифрикционных наноструктурных покрытиях?
110. Что оказывает определяющее влияние на свойства коррозионно-стойких и жаропрочных наноструктурных покрытий?
111. Какие покрытия получают с помощью твердофазных механохимических методов?
112. Почему к покрытиям для медицины предъявляют особо жесткие требования?
113. Какие материалы относят к сверхтвердым, к ультратвердым?
114. Чем различаются нанослоистое и нанокристаллическое наноструктурные композиционные покрытия?
115. Как могут быть классифицированы нанокристаллические композиционные покрытия в зависимости от вида матрицы?

Вопросы к главе 4

1. Какие требования предъявляют к конструкционным материалам?
2. Как изменяется трещиностойкость материалов при повышении прочности?
3. Какое влияние на параметры решетки оказывает размер частиц материала?

4. Какое влияние на теплоемкость оказывает измельчение зерна до наноразмеров?
5. Как изменяется коэффициент термического расширения наноструктурированного материала по сравнению с крупнокристаллическим состоянием?
6. Каким должно быть соотношение между размерами зерен и размерами доменов в наноструктурных ферромагнитных материалах, обеспечивающих существенное повышение коэрцитивной силы?
7. Какое влияние на магнитные свойства оказывает наноструктурирование кристаллических материалов?
8. Как изменяется температура Кюри наноструктурированного материала по сравнению с крупнокристаллическим состоянием?
9. Как изменяется магнитная проницаемость наноструктурированных материалов по сравнению с крупнокристаллическим состоянием?
10. Каким образом можно оценить характеристики прочности нанокристаллических материалов?
11. В чем разница изменения характеристик прочности и пластичности кристаллических и наноструктурированных материалов?
12. От чего зависит микротвердость наноструктурных материалов?
13. По какой причине для материалов с размером зерна менее 10 нм перестает выполняться соотношение Холла — Петча?
14. За счет чего обеспечивается повышенная пластичность наноструктурированных материалов?
15. Что обеспечивает повышение пластичности при одновременном увеличении прочности наноструктурных материалов?
16. Как изменяется твердость по Виккерсу при наноструктурировании материала?
17. Какой эффект обеспечивает упрочнение наноструктурированных высокопрочных сталей?
18. Какое влияние оказывает интенсивная пластическая деформация сплавов железа на пластичность и вязкость сталей?
19. За счет чего можно снизить рост зерна аустенита в наноструктурной двухфазной стали?
20. Как взаимодействуют наночастицы с инертными газами?
21. Как изменяется окислительная способность при наноструктурировании материала?
22. Какое влияние на температуру начала окисления на воздухе оказывает наноструктурирование материала?
23. В каком виде чаще всего используют наноразмерные катализаторы?
24. Какие материалы можно отнести к нанокompозитам?
25. От чего зависят свойства композиционных материалов?
26. Какой вид основы (матрицы) могут иметь композиционные материалы?
27. Каково основное назначение матрицы в композиционном материале?
28. Какую роль в формировании свойств композиционных материалов играют наполнители?

29. Как принято классифицировать композиционные материалы по типу наполнителей?
30. Какие частицы чаще всего вводят в дисперсно-упрочненные композиционные материалы?
31. Какое влияние оказывают размер частиц наполнителя и расстояние между ними на прочность дисперсно-упрочненных композиционных материалов?
32. К каким материалам по теплостойкости относятся дисперсно-упрочненные композиционные материалы?
33. Что используют для армирования волокнистых композиционных материалов?
34. Какая из составляющих: матрица или армирующие волокна — обеспечивает упрочнение волокнистых композиционных материалов?
35. Что представляют собой волокнистые композиционные материалы?
36. Какие материалы чаще всего используют для формирования слоистых композиционных материалов?
37. Что представляют собой псевдосплавы?
38. От чего зависят свойства композиционных материалов?
39. Какие свойства имеют композиционные материалы на основе алюминиевой матрицы, упрочненные волокнами бора?
40. При каких температурах проявляется сверхпластичность субмикроструктурных сплавов Al?
41. Какие свойства обеспечивают наноструктурированные сплавы алюминия?
42. Какое влияние оказывает нанокристаллическая структура на трибологические свойства сплавов алюминия по сравнению с крупнокристаллическим состоянием?
43. Перечислите основные виды волокнистых композиционных материалов.
44. Какой тип матрицы чаще всего имеют волокнистые композиционные материалы, эксплуатируемые до температур 200°C?
45. За счет чего возможно повышение жесткости волокнистых композиционных материалов?
46. В чем причина возможного расслаивания волокнистых композиционных материалов?
47. Какой тип матрицы используют в волокнистых композиционных материалах, эксплуатируемых при температурах более 200°C?
48. Какими физическими свойствами обладают волокнистые композиционные материалы на основе металлических матриц?
49. При каких температурах возможно применение волокнистых композиционных материалов на основе керамики?
50. Какие волокна используют для армирования металлических композиционных материалов?
51. Что используют в качестве матрицы, а что в качестве наполнителей для слоистых композиционных материалов?

52. В чем состоят основные принципы наноструктурирования сплавов на основе железа?

53. С какой целью получают наноструктурированные поверхностные слои в аустенитных сталях?

54. Как изменяются характеристики механических свойств низкоуглеродистых низколегированных сталей после наноструктурирования?

55. Каков механизм упрочнения наночастицами мартенситно-старееющих сталей?

56. Как изменяются характеристики прочности и пластичности дисперсионно-твердеющих сталей после отпуска?

57. Какие частицы вносят наибольший вклад в упрочнение дисперсионно-твердеющих сталей?

58. Перечислите основные механизмы упрочнения конструкционных ферритно-перлитных сталей.

59. Какие элементы используют для легирования ферритно-перлитных сталей для обеспечения дисперсионного упрочнения? Какие соединения образуют эти элементы?

60. Каким образом можно добиться измельчения зерна феррита для обеспечения зернограницного упрочнения ферритно-перлитных сталей?

61. С какой целью проводят микролегирование ферритно-перлитных сталей?

62. Какие элементы вводят в низкоуглеродистые низколегированные стали для достижения карбонитридного упрочнения?

63. За счет чего возможно снижение температуры вязкохрупкого перехода низкоуглеродистых низколегированных сталей?

64. По какой причине для легирования низкоуглеродистых низколегированных сталей чаще используют не один, а несколько карбонитридообразующих элементов?

65. Какое влияние на износостойкость чугуна оказывают вводимые в его состав нанодисперсные керамические порошки?

66. На что оказывает влияние наноструктурное фрагментированное состояние технического титана?

67. Какое из состояний титана — наноструктурное волокнистое или наноструктурное фрагментированное — обеспечивает более высокие характеристики прочности?

68. Каков характер изменения ударной вязкости при понижении температуры испытания для наноструктурного и крупнозернистого титана?

69. Как изменяется температура вязкохрупкого перехода наноструктурированного титана?

70. Как изменяется предел текучести технического титана при переходе от горячекатаного состояния к наноструктурному равноосному?

71. Какое влияние на предел выносливости сплавов титана оказывает наноструктурирование?

72. Какие легкие металлы используют в качестве матрицы для получения металлических композиционных материалов?

73. Какие волокна используют для армирования композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы?
74. Какой тип волокон обеспечивает наибольшие значения прочности композиционных материалов на основе магниевой матрицы?
75. Назовите достоинства и недостатки композиционных материалов на основе титановой матрицы.
76. В чем преимущества объемного армирования волокнистых металлических композиционных материалов?
77. Почему для инструментальных материалов характеристики пластичности не являются определяющими?
78. Какие частицы чаще всего содержат наноструктурированные твердые сплавы?
79. Как получают изделия из наноструктурированных твердых сплавов?
80. Какую красностойкость обеспечивают твердые сплавы?
81. Какие свойства обеспечивает инструмент, имеющий режущую часть, изготовленную из твердых сплавов?
82. Какую скорость резания могут обеспечить инструменты из твердых сплавов?
83. С какой целью на металлообрабатывающий инструмент наносят наноструктурные карбидные, нитридные и боридные пленки?
84. Какие свойства изменяются при получении наноструктурного поверхностного слоя на инструменте для горячей штамповки?
85. Что представляет собой керамика?
86. Какое влияние на свойства керамики оказывает фазовый и структурный состав?
87. В чем преимущества керамических материалов по сравнению с металлическими?
88. Какой размер структурных составляющих имеют нанокристаллические керамики?
89. Благодаря чему нанокристаллическую керамику можно подвергать пластической деформации?
90. Как можно повысить триботехнические свойства керамики?
91. Какое вещество является наиболее перспективным для изготовления керамики конструкционного назначения?
92. Что представляют собой полимерные нанокомпозиты?
93. Каким образом повышают характеристики прочности и износостойкости полимерных материалов?
94. На что влияет введение частиц ZrO_2 в сверхвысокомолекулярный полиэтилен?
95. Как изменяются характеристики прочности и пластичности при введении в полимерную матрицу углеродных нановолокон в качестве наполнителя?
96. Какие свойства и каким образом изменяет модифицирование каучуков наноалмазами?
97. Какую основу имеют нанопористые материалы?
98. Какие нанопористые материалы применяют в мембранных фильтрах?

99. Чем определяется возможность применения нанопористых материалов в селективных молекулярных ситах и фильтрах?

100. Какую структуру образует пористый вольфрам при пропитке его легкоплавкими металлами?

101. Какие легкоплавкие металлы используют для получения псевдосплавов на основе вольфрама?

102. Какое влияние оказывает исходный размер частиц порошка пористого вольфрама на температуру пропитки его легкоплавкими металлами?

Вопросы к главе 5

1. Как изменяются вязкость и пластичность наноструктурных материалов по сравнению с микроструктурными?

2. Каково изменение удельной прочности нанокompозитов на основе алюминиевых сплавов по сравнению со сталями?

3. Каким образом, как правило, меняется отношение прочность/пластичность при переходе от микроструктурного к наноструктурному состоянию?

4. В качестве чего может применяться композит с нанопористой структурой?

5. Чему способствует добавка ультрадисперсных металлических порошков к моторным маслам?

6. Каково влияние модификаторов на структуру при введении в расплав?

7. Что обеспечивает модифицирование смазочных материалов наночастицами?

8. Как изменяются в наноструктурных материалах по сравнению с микроструктурными прочность и твердость?

9. Какие предельные рабочие температуры выдерживают высокопрочные никелевые дисперсионно-твердеющие сплавы?

10. Какие типы нанокompозитов широко применяются в автомобилестроении?

11. Чем оценивается эффективность применения нанокompозитов в авиационной технике?

12. В чем различие свойств волокнистых нанокompозитов по сравнению с высокопрочными сталями и сплавами?

13. Как изменяется удельная прочность в случае применения нанокompозитов взамен традиционных материалов?

14. Как изменяются свойства высокопрочных сталей при повышении их прочности?

15. За счет чего возможно использование наноматериалов для баллистических ракет, самолетов и разнообразных летательных аппаратов?

16. Благодаря чему наноструктурный нитинол может быть использован для изготовления элементов космической станции?

17. Каковы рабочие температуры для термостойких керамических композитов, используемых в двигателях пассажирских самолетов?

18. Какое строение характерно для сплавов на основе Ti–Ni после интенсивной пластической деформации кручением?
19. Какое строение имеют сплавы на основе Ti–Ni после низкотемпературного отжига?
20. С какой целью применяемые в авиационной технике пластики армируют стекловолокном и углеродными волокнами?
21. Каковы рабочие температуры для термостойких полимерных композитов, применяемых в авиационной технике?
22. Какую термостойкость обеспечивают композиты, используемые в космических аппаратах?
23. С какой целью в состав автомобильных шин вводят дисперсные частицы углерода?
24. В каких элементах автомобиля возможно применение наноматериалов?
25. Как влияет соотношение Ni:Ti на интервал температур фазовых переходов в никель-титановых сплавах с эффектом памяти формы?
26. Какие элементы наиболее часто используют в сплавах с эффектом памяти формы?
27. В чем суть эффекта памяти формы?
28. Какую структуру имеют материалы с эффектом памяти формы?
29. На чем основано применение сплавов с эффектом памяти формы в качестве имплантатов?
30. Что позволяет применять наноструктурированный титан и его сплавы для авиационной техники?
31. С какой целью могут быть использованы наноматериалы в элементах экипировки военнослужащих?
32. Какие свойства должны обеспечивать слоистые нанокompозиты, используемые для изготовления щитов (средств индивидуальной защиты)?
33. Как располагаются нанотрубки в термоэлектриках?
34. В качестве чего используют нанокompозитный медно-ниобиевый провод?
35. Какое влияние оказывает размер кристаллитов на магнитные свойства композитных магнитов?
36. Как изменяется коррозионная стойкость наноструктурированной углеродистой стали?
37. Какие свойства позволяют повысить покрытие из карбида титана, наносимое на лопасти турбин и насосов из углеродистой стали?
38. За счет чего может быть обеспечено повышение прочности порошковой никель-молибденовой стали в 1,5 раза?
39. Какими частицами упрочняют ДУО-стали, используемые в атомной энергетике?
40. Какие материалы используют в датчиках приборов диагностики состояния элементов конструкций активных зон ядерных реакторов?
41. В чем основное различие традиционных ЭВМ и квантовых компьютеров?

42. В чем особенность наноконплексов, применяемых в медицине?

43. Какие металлы и сплавы наиболее безопасны для человеческого организма?

44. Каким образом может быть обеспечено повышение эффективности очистки промышленных отходящих газов?

45. С какой целью на рабочие поверхности фильтрующих элементов наносят пористые покрытия из нанопорошков нитридов, оксидов, оксинитридов титана, алюминия, циркония?

46. Какое влияние могут оказывать наночастицы на отходы в местах их хранения?

47. Как изменяется прочность цементного камня после модифицирования ультрадисперсными частицами?

48. Какое влияние оказывает степень дисперсности наполнителя на характеристики прочности при сжатии бетона?

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Структура наноматериалов	9
1.1. Особенности структуры наноматериалов	9
1.2. Основные разновидности углерода	14
1.2.1. Алмаз, графит и аморфный углерод	15
1.2.2. Карбин	20
1.2.3. Графен	22
1.2.4. Кластеры	24
1.2.5. Фуллерены	28
1.2.6. Углеродные нанотрубки	38
1.2.7. Прочие формы углерода и гипотетические структуры	53
1.3. Неуглеродные наноструктуры	62
Список литературы	65
Глава 2. Методы исследования наноматериалов	67
2.1. Общая классификация методов	67
2.2. Просвечивающая электронная микроскопия	69
2.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	77
2.4. Сканирующая зондовая микроскопия	81
2.4.1. Сканирующая туннельная микроскопия	82
2.4.2. Сканирующая атомно-силовая микроскопия	91
2.4.3. Электросиловая микроскопия	105
2.4.4. Магнитно-силовая микроскопия	108
2.4.5. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия	111
2.5. Оптические методы	115
Список литературы	118
Глава 3. Технология производства объемных наноматериалов	121
3.1. Основные методы получения консолидированных наноматериалов	121
3.2. Получение порошковых наночастиц	125
3.3. Консолидация объемных конструкционных нанокристаллических материалов	131

3.3.1. Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	132
3.3.2. Модифицирование порошка методом осаждения	134
3.3.3. Магнитно-импульсное и ультразвуковое прессование	135
3.3.4. Компактирование нанопорошков прессованием и спеканием	138
3.3.5. Методы интенсивного пластического деформирования	139
3.3.6. Аддитивные технологии	147
3.4. Аморфные сплавы	186
3.4.1. Условия образования аморфной структуры	191
3.4.2. Методы получения аморфных сплавов	192
3.4.3. Свойства аморфных металлических сплавов	196
3.4.4. Применение аморфных кристаллических сплавов	201
3.4.5. Наноструктурирование при кристаллизации аморфных сплавов	204
3.5. Наноструктурирование полимеров	216
3.6. Наноструктурные покрытия	220
3.6.1. Технологии нанесения нанопленок и нанопокровов	220
3.6.2. Строение и свойства наноструктурных покрытий	222
3.6.3. Наноструктурные покрытия для машиностроения	225
3.6.4. Наноструктурные покрытия для медицины	230
3.7. Сверхтвердые покрытия из нанокмппозитов	231
Список литературы	236
Глава 4. Конструкционные объемные наноматериалы	238
4.1. Особенности свойств объемных наноструктурных материалов	238
4.1.1. Физические свойства	239
4.1.2. Механические свойства	242
4.1.3. Химические свойства	250
4.2. Композиционные наноматериалы	252
4.2.1. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы	254
4.2.2. Волокнистые композиционные материалы	255
4.2.3. Слоистые композиты	259

4.3. Наноструктурные конструкционные сплавы на основе железа	259
4.4. Титан и его сплавы	268
4.5. Наноккомпозиты на основе легких металлов	271
4.6. Инструментальные материалы	276
4.7. Композиционная нанокерамика	279
4.8. Наноккомпозиты на основе полимеров	282
4.9. Псевдосплавы на основе тугоплавких металлов	296
Список литературы	296
Глава 5. Области применения наноматериалов	301
5.1. Использование наноматериалов в транспортном машиностроении	303
5.1.1. Авиационная и космическая техника	303
5.1.2. Автомобильная промышленность	306
5.2. Наноккомпозиционные материалы с памятью формы	308
5.2.1. Механизм эффекта памяти формы	308
5.2.2. Технологии наноструктурирования материала с эффектом памяти формы	311
5.2.3. Применение сплавов с эффектом памяти формы	313
5.3. Нанoeлектроника и вычислительная техника	318
5.4. Здравоохранение и защита окружающей среды	320
5.4.1. Медицина и фармакология	320
5.4.2. Использование наноматериалов для защиты окружающей среды	329
5.5. Применение наноматериалов в военной технике	334
5.5.1. Проблемы национальной безопасности	336
5.5.2. Броня и средства защиты	337
5.5.3. Аэронавтика и космические исследования	339
5.6. Наноматериалы для атомной энергетики	341
5.7. Наноматериалы в строительной индустрии	344
Заключение	346
Список литературы	348
Контрольные вопросы	350

*Евгений Иванович ПРЯХИН,
Светлана Антониновна ВОЛОЖАНИНА,
Ани Петрова ПЕТКОВА,
Оксана Юрьевна ГАНЗУЛЕНКО*

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

У ч е б н и к

*Под редакцией Е. И. Пряхина
Издание второе, стереотипное*

Редакция
инженерно-технической литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 19.11.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 30,23. Тираж 30 экз.

Заказ № 1470-21.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.