

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
Кафедра «Композиційні матеріали, хімія та технології»

Конспект лекцій з дисципліни

**ТЕХНОЛОГІЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ
НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ
І ПОКРИТТІВ**

Лектор: д.т.н., професор

Волчок І.П.

Запоріжжя – 2021

УДК 620.22:539.2(075.8)

Конспект лекцій з дисципліни " Технологія конструкційних наноструктурних матеріалів і покриттів" для студентів денної форми навчання спеціальності 132 Матеріалознавство за освітньо-професійною програмою "Композиційні та порошкові матеріали, покриття" /Укл.:І.П. Волчок–Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2021. –130 с.

Укладачі: І.П. Волчок, професор, д.т.н.

Рецензент: О.А. Мітяєв, професор, д.т.н.

Відповідальний
за випуск: О.В. Полівець, ст. лаб.

Затверджено
на засіданні
НМК ФБАД
Протокол № 5
від "03" червня 2021 р.

Затверджено
на засіданні кафедри
"Композиційні матеріали, хімія
та технології"
Протокол № 8
від "14" квітня 2021 р.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Глава 1. Технологія виробництва об'ємних наноматеріалів.....	10
1.1 Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів	10
1.2 Отримання порошкових наночастинок	15
1.3 Консолідація об'ємних конструкційних нанокристалічних матеріалів	25
1.4 Аморфні сплави	35
1.4.1 Умови утворення аморфної структури	36
1.4.2 Методи отримання аморфних сплавів	38
1.4.3 Властивості аморфних металевих сплавів	43
1.4.4 Застосування аморфних сплавів	49
1.4.5 Наноструктурування при кристалізації аморфних сплавів	54
Глава 2 Наноструктурні покриття	56
2.1 Технологія нанесення наноплівки і нанопокриттів	56
2.2 Будова і властивості наноструктурних покриттів	59
2.3 Наноструктурні покриття для машинобудування	63
2.4 Композитні наноструктурні полімерні покриття	70
2.5 Наноструктурні покриття для медицини	72
2.6 Надтверді покриття з нанокompозитів	73
Глава 3 Полімери	79
3.1 Основні визначення	79
3.2 Нанокompозити на основі полімерів	83
3.3 Молекулярні композити	90
3.4 "Розумні" полімерні наноматеріали	92
3.5 Динамічні термоеластопласти	94
3.6 Наномодифікування полімерів	95
3.7 Наноструктурування полімерів	100
3.8 Фулерени і нанотрубки в полімерних матеріалах	101
Глава 4 Керамічні матеріали	105
4.1 Керамічна технологія и класифікація кераміки	105
4.2 Властивості та застосування керамічних матеріалів	111
Глава 5 Області застосування наноматеріалів	121
5.1 Використання наноматеріалів в транспортному машинобудуванні.....	124
5.1.1 Авіаційна та космічна техніка	124
5.1.2 Автомобільна промисловість	127
Список використаної літератури	130

ВСТУП

Технологія (від грецької *techné* – мистецтво, майстерство, вміння та *logos* – слово, навчання) – сукупність методів обробки, виготовлення, зміни складу, властивостей, форми сировини, матеріалу або напівфабрикатів з метою отримання готової продукції; наука о способах дії на сировину, матеріали і напівфабрикати відповідними знаряддями виробництва. З визначення витікає, що технологічний процес розробляється на науковій основі.

Технологічний процес – частина виробничого процесу, сукупність технологічних операцій, виконаних планомірно та послідовно у часі і просторі над однорідними та аналогічними виробами. Наприклад, технологічні операції зварювання: установки зварюваних деталей, зварювання, зачистка зварювального шва і т.д.

Для здійснення технологічного процесу, як правило, потребується технологічне обладнання (преси, метало ріжучі станки, плавильні агрегати та інш.).

Технологічний процес здійснюється в відповідності з технологічними картами, в яких записаний увесь процес обробки виробу з зазначенням операцій, задіяних матеріалів, обладнання, технологічної оснастки, технологічних режимів, часу на обробку та інш.

Специфічною особливістю нанотехнологій є розмірний фактор, тобто необхідність виконання технологічних операцій на атомному та нанорозмірному рівнях, якщо, наприклад, виготовлення деталей годинників та комп'ютерів здійснюється на мікрорівні, то для виготовлення наноматеріалів і нановиробів необхідний рівень $0,1 \dots 100/10^{-9}$ м, на якому на зміну законам класичної фізики приходять закони квантової механіки.

Атом – найменша частина хімічного елементу, котра є носієм його хімічних властивостей. Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, що утворюють електронні оболонки атома. Ядро складається з позитивно заряджених протонів і нейтронів. Атом у цілому електронно нейтральний, кількість електронів чисельно рівне числу протонів і атомному номеру Z елемента періодичної системи елементів Менделєєва. Атом має розміри порядку 10^{-10} м, ядро - порядку $10^{-15} \dots 10^{-14}$ м, тобто $1 \dots 10$ фм,

густина ядерної речовини $\approx 10^{17}$ кг/м³, або 10^{11} кг/см³, або 100 млн т/см³. У незаряджених атомів кількість електронів точно врівноважує заряд ядра так, що існує 1 електрон на 1 протон. Водень має 1 електрон, гелій – 2, літій – 3, а уран – 92. Електрон – стабільна елементарна частинка з масою спокою $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, в 2200 разів менша за масу протона - елементарної частинки з позитивно електричним зарядом, масою $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Нейтрон - електронно нейтральна елементарна частинка з масою спокою $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг. У вільному стані нейтрон нестійкий, розпадається на протон, електрон і нейтрино.

Тіла та частинки з однаковими зарядами відштовхуються один від іншого, з різними – притягуються один до одного. Нейтрон грає роль «клею», який стримує разом позитивно заряджені протони в ядрі атома.

Електрони входять у склад усіх атомів і молекул і грають велику роль у будові та властивостях речовини. Будова електронних оболонок атомів та молекул визначає їх хімічні, фізичні та інші властивості усіх речовин, строго говорячи, усе різноманіття навколишнього світу.

З іншого боку, навколишній Всесвіт складається з двох компонентів: атомів та електромагнітного випромінювання від самих коротких хвиль (гама-випромінювання) до самих довгих (радіовипромінювання).

Наукові дослідження та технологічні розробки, які стосуються області нанонауки і нанотехнологій, відомі з середини XX століття, хоча деякі дослідники відносять до нанотехнологій і набагато більш ранні технологічні практики, яким кілька сотень і навіть тисяч років. Історію нанотехнологій часто починають відраховувати від знаменитої промови нобелівського лауреата Р. Фейнмана з алегоричною назвою «Там внизу багато місця» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom»), зроблену ним в 1959 році в Каліфорнійському технологічному інституті на щорічній зустрічі Американського фізичного суспільства. Р. Фейнман зазначив, що "навчившись регулювати і контролювати структури на атомному рівні, ми отримаємо матеріали з абсолютно несподіваними властивостями і виявимо абсолютно несподівані ефекти...Розвиток техніки маніпуляції на атомарному рівні дозволить вирішити багато проблем ..."

Ричард Фейнман припустив, що можливо механічно переміщати поодинокі атоми за допомогою маніпулятора відповідного

розміру, принаймні такий процес не суперечив би відомим на сьогоднішній день фізичним законам.

Термін "нанотехнології" ввів в науковий обіг Норіо Тонігучі (Norio Taniguchi) в 1974 році. У той час автор запропонував писати термін в два слова через Nano-Technology в лапках.

У світовій літературі розрізняють нанонауки (nanoscience) і нанотехнології (nanotechnology). Для нанонауки використовується також термін - nanoscale science (нанорозмірна наука).

Швидкість переходу від перших експериментів до практичної реалізації нанотехнологій не має прецедентів в області наукових відкриттів. До 1998 р. можливості використання нанотехнологій ще відносили до області фантастики, а можливі строки їх застосування передбачалися не раніше як за 30 років. Однак вже через 4 роки з'явилися наноконpozити, синтезовані на базі нанотехнологій.

Схоже, настав момент, коли не знати можливостей та суті нанотехнологій так само не вигідно і небезпечно, як перестати користуватися комп'ютерами.

За прогнозами в найближчій перспективі в результаті розвитку нанотехнологій і створення нових наноматеріалів можна очікувати:

- розширення пам'яті ЕОМ до багатотерабайтного обсягу, що підвищить можливість зберігання інформації в пам'яті на одиницю об'єму в тисячі разів;
- оброблення матеріалів з нанометричною точністю, що призведе до нових можливостей створення прецизійних систем, захисту від підробок цінних паперів, виготовлення унікальних оптико-технічних елементів;
- розробки технології і організації виробництва композитних порошкових сталей і сплавів з наноструктурою для високоміцних зносо- і теплостійких деталей машин і механізмів;
- створення нових легких композитних матеріалів з наноструктурою значно міцнішою за сталь для виготовлення всіх видів наземних, повітряних і космічних систем;
- очищення від забруднювачів найвищої дисперсності для створення ультрачистих приміщень в умовах виробничих систем та з метою захисту навколишнього середовища;
- збільшення енергетичної ефективності сонячних батарей в кілька разів.

Перелік можливих областей застосування наноматеріалів охоплює практично всі галузі сучасної науки і технології.

Використання наноматеріалів є сучасною промисловою революцією. Тому підготовка фахівців в цій перспективній галузі знань необхідна в системі інженерної освіти.

Прогрес в області теоретичного матеріалознавства спирається на відповідні розділи хімії, фізики твердого тіла і механіки матеріалів. Однак слід зазначити, що наука про матеріали і раціональні області їх застосування в основному розвивається експериментальним шляхом. Тому розвиток сучасного матеріалознавства в значній мірі обумовлен розробкою нових методів дослідження будови і фізико-механічних властивостей матеріалів.

При зменшенні розмірів зерен або часток істотно збільшується частка атомів, що знаходяться на їхніх границях. Як наслідок, поведінка ультрадисперсних матеріалів визначається процесами, що відбуваються не тільки в тілі, а й на границях зерен.

Зменшення розмірів зерен з 10 мкм до 10 нм дає багаторазове підвищення міцності при збереженні або навіть підвищенні пластичності. Наноструктурна композитна кераміка може деформуватися, що суперечить крихкій поведінці звичайної кераміки.

Синтезовані нанокристалічні наповнювачі, застосування яких в гумотехнічних виробках дозволяє збільшити їх зносостійкість в десятки разів, термін безвідмовної служби по всьому комплексу властивостей - в 5...7 разів.

Особливу роль відіграє застосування композитних наноматеріалів у військових технологіях, розробках броні і засобів захисту від ураження.

За американськими даними, основними видами аварій цивільних літаків є відмови через ушкодження металевих деталей, викликаними втомою і корозією. Враховуючи, що в конструкції Боїнга є близько 3 млн. отворів і близько 0,5 млн. болтів, зміцнення в області концентрації напружень - одне з найактуальніших завдань авіаційного матеріалознавства.

Технологія нанокompозитів може запропонувати ряд перспективних рішень: об'ємне і поверхневе зміцнення за рахунок переведення традиційних матеріалів в наноструктурний стан, розробка нових нанокompозиційних матеріалів і покриттів. Введення нанотрубок в кількості 5% від масової частки збільшує міцність

деяких алюмінієвих сплавів вдвічі, а спеціальні корозійностійкі і зносостійкі покриття і мастильні засоби - опірність корозії і зносу в кілька разів.

Слід також зауважити, що, незважаючи на величезне значення металів і сплавів для сучасної цивілізації (особливо сталей), їх роль і частка у виробництві матеріалів поступово падає, а частка полімерних, композиційних, керамічних зростає. Це призводить до зниження виробництва чорних металів при деякому зростанні виробництва кольорових, особливо алюмінієвих сплавів на тлі збільшення сукупного світового ринку композиційних наноматеріалів.

Нанотехнології - сукупність технологічних методів і прийомів, використовуваних при вивченні, проектуванні, виробництві та застосуванні структур, пристроїв і систем, що включають цілеспрямований контроль і модифікацію форми, розміру, інтеграції та взаємодії складових їх окремих наномасштабних елементів (з характерними розмірами порядку 100 нм і менше), наявність яких визначає ключові характеристики і властивості одержуваних продуктів.

Об'єктами нанотехнологій можуть бути як безпосередньо об'єкти малих розмірів - нанoeлементів з характерними розмірами (менше 100 нм) як мінімум по одному вимірюванню (наночастинки, нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, наноплівки), так і макроскопічні об'єкти (об'ємні матеріали, окремі елементи пристроїв і систем), структура яких контролювано створюється з дозволом на рівні окремих нанoeлементів. При цьому під пристроями або системами, виготовленими з використанням нанотехнологій, розуміються такі, в яких як мінімум один компонент є об'єктом нанотехнологій (тобто існує як мінімум одна стадія технологічного процесу, результатом якої є об'єкт нанотехнологій).

Наноматеріали - різновид продукції наоіндустрії у вигляді матеріалів, що містять структурні елементи з нанометровими розмірами, наявність яких забезпечує істотне поліпшення або появу якісно нових механічних, хімічних, фізичних, біологічних та інших властивостей, що визначаються проявом наномасштабних факторів.

Нанонаука - система знань, заснована на описі, поясненні і передбаченні властивостей матеріальних об'єктів з нанометричними характеристичними розмірами або систем більш високого метричного

рівня, упорядкованих або самовпорядкованих на основі нанорозмірних елементів.

Наночастинка - аморфна або напівкристалічна структура, що має хоча б один характерний розмір в діапазоні 1...100 нм.

Нанокompозити - системи гетерогенних матеріалів, що складаються з ряду хімічно різнорідних, взаємно нерозчинних компонентів, що містять матеріали нанорозміру.

Нанотехніка - машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей і функціональних можливостей систем при переході до наномасштабів і володіють раніше недосяжними масогабаритними та енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами і функціональними можливостями.

Наноіндустрія - інтегрований комплекс виробничих, наукових, освітніх та фінансових організацій різних форм власності, які здійснюють цілеспрямовану діяльність по створенню інтелектуальної та промислової конкурентоспроможної продукції, що відноситься до сфери нанотехнологій.

Продукція наноіндустрії - інтелектуальна і промислова конкурентоспроможна продукція з раніше недосяжними техніко-економічними показниками, створювана з широким застосуванням наноматеріалів, процесів нанотехнології і методів нанодіагностики, орієнтована на вирішення завдань забезпечення обороноздатності, безпеки і технологічної незалежності держави, реалізацію соціально та економічно значущих національних проектів, підвищення якості та різноманітності сучасних товарів і послуг.

Нанотехнології якісно відрізняються від традиційних дисциплін, оскільки на таких масштабах звичні, макроскопічні технології поводження з матерією часто непридатні, а мікроскопічні явища, зневажливо слабкі на звичних масштабах, стають набагато значніше: властивості і взаємодії окремих атомів і молекул або агрегатів молекул, квантові ефекти.

Глава 1 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ОБ'ЄМНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

1.1 ОСНОВНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ КОНСОЛІДОВАНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Об'ємні наноструктурні матеріали - це тверді тіла з нанорозмірною мікроструктурою. Їх основними елементами є наномасштабні структурні одиниці або наночастинки у вигляді порошків. Ці елементи структури можуть бути розупорядковані один по відношенню до одного, інакше кажучи, їх вісі симетрії орієнтовані випадково, а положення в просторі не володіє ніякою симетрією. Частинок також можуть бути і впорядкованими, створюючи ґратку, що володіє симетрією.

Є два способи виготовлення наноструктур - наприклад, транзисторів, інтегральних схем пам'яті або окремих частинок.

По-перше, можна поступити традиційним способом (за кордоном його прийнято називати top-down - "зверху-вниз"). Це означає, треба взяти заготовку і вирізати з неї травленням або експонуванням потрібний для нас елемент. Втім, яким би способом ми це не робили, ми знищуємо частину заготовки, перетворюємо її в відходи виробництва. По-друге, можна використовувати переваги нанотехнології і йти зовсім новим шляхом - bottom-up ("знизу-вгору"), адже при певній температурі або під дією електромагнітного поля атоми і молекули самоорганізуються і утворюють наноструктури. Треба лише вибрати початкові умови, і тоді ми отримаємо те, що нам потрібно - наша подальша участь у виробничому процесі не потрібна.

Різноманітні як методи виготовлення наноматеріалів, так і особливості їх структури. У таблиці 1.1 наведені основні методи отримання консолідованих наноматеріалів.

Таблиця 1.1 - Основні методи отримання консолідованих наноматеріалів

Метод здобування	Основні різновиди	Об'єкти
Порошкова технологія	Метод Глейтера (газофазне осадження і компактування)	Елементи, сплави, сполуки
	Електророзрядне спікання. Гаряча обробка тиском. Дія високих статичних і динамічних тисків. Спікання з контрольованою швидкістю нагріву	
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутове пресування	Метали та сплави
	Деформація крученням при високих тисках	
	Обробка тиском багатошарових композитів. Фазовий наклеп	
Кристалізація з аморфного стану	Вплив звичайних та високих тисків	Аморфні речовини
Плівкова технологія	Хімічне осадження	Елементи, сплави, сполуки
	Фізичне осадження	
	Електроосадження Золь-гель технологія	

Незважаючи на різноманітність, можна відзначити дві загальні проблеми, вирішення яких грає важливу роль в розробці нових наноматеріалів з оптимальними властивостями. Перш за все, це проблема розмірних ефектів. Виявлення механізму і ролі розмірних ефектів важливо стосовно до всіх різновидів наноматеріалів.

Настільки ж значима і проблема їх стабільності, бо зміна наноструктури в термічних, хімічних, деформаційних і радіаційних полях може призводити до часткової або повної деградації властивостей наноматеріалів. Термічна стабільність дрібнозернистих

наноструктур обумовлена гальмуючою роллю затримки потрійних стиків, частка яких істотно зростає зі зменшенням розміру зерен.

Основним призначенням конструкційних матеріалів є необхідність витримувати механічне навантаження протягом заданого часу за певних умов експлуатації. При цьому бажано, щоб конструкційні матеріали забезпечували мінімізацію маси конструкції, її функціональність і економічність.

Основними характеристиками конструкційних матеріалів є: модуль Юнга, межа плинності, межа міцності, межа втоми, зносостійкість, в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напружень для гострих концентраторів і тріщин K_{Ic}). На відміну від модуля Юнга, який мало залежить від структури матеріалу, всі інші характеристики структурочуткі, тобто можуть управлятися за допомогою цілеспрямованої зміни структури, зокрема, зміною номенклатури і концентрації структурних дефектів, розміром зерен, чарунок та інших субструктурних одиниць.

Типова узагальнена залежність міцних показників від концентрації структурних дефектів показана на рисунку 1.1.

Вона має вигляд кривої з мінімумом в області, де, на жаль, розташовується більшість традиційних конструкційних матеріалів (сталі, чавуни, бронзи, алюмінієві сплави і т.д.). З цього випливає, що для поліпшення фізико-механічних характеристик можна використовувати обидві висхідні гілки цієї залежності, тобто або різко зменшувати число атомарних дефектів в решітці, наближаючись до ідеального порядку (монокристали, вуса, нанотрубки), або, навпаки, збільшувати їх число, прагнучи до нанокристалічного або аморфного стану матеріалу.

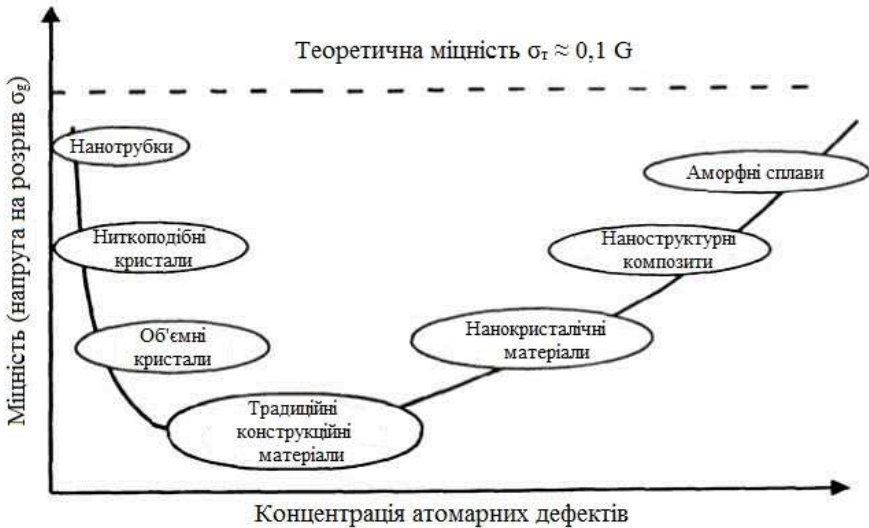


Рисунок 1.1- Схематична залежність міцності матеріалів від концентрації атомарних дефектів, що демонструє два принципово можливих шляхи поліпшення характеристик міцності: за рахунок зменшення і за рахунок збільшення числа дефектів структури: G - модуль зсуву

Одностороннє підвищення межі текучості і міцності зазвичай призводить до окрихнення матеріалу, тобто до зниження K_{Ic} , або деформації до руйнування. Тому основне завдання матеріалознавства - забезпечення одночасно високих характеристик міцності і тріщиностійкості.

Наноструктурні матеріали можуть забезпечити оптимальне поєднання цих властивостей, причому позитивний ефект досягається не завдяки дорогим легуючим елементам, а тільки шляхом зміни структури. Це покращує багато техніко-економічних показників виробу одночасно. Дійсно, зростання допускаються під час експлуатації напруг σ_d при граничному навантаженні P_{max} дозволяє зменшити перетин елементів конструкції $S = P_{max}/\sigma_d$, а отже, і її масогабаритні характеристики, що дуже важливо в космонавтиці, авіації, автомобільному транспорті. Крім скорочення витрат матеріалів, це дозволяє збільшувати корисне навантаження і

економити паливо на транспорті, будувати більш високі будівлі, мости з більш довгими прольотами і т.п.

Одне тільки зменшення розмірів зерна в технічних металах і сплавах з звичайних одиниць-десятків мікрометрів до десятків нанометрів має збільшити їх міцність на порядок (з урахуванням дії закону Холла-Петча в цій області розмірів) (рис. 1.2).



1 и 2 - експериментальні залежності для різних матеріалів в області порушення закону Холла-Петча (3); σ_0 и k – константи матеріалу.

Рисунок 1.2 - Залежність межі плинності σ_m від розміру зерна d в матеріалі

Реально легко досягається зміцнення в 5...6 разів. При цьому, як правило, зростає крихкість і зменшується термічна стабільність, що вимагає прийняття спеціальних заходів. Однак тільки зменшення розмірів зерен не може підвищувати міцність до нескінченності, і в області $d < 30...50$ нм відбуваються помітні відхилення від закону Холла-Петча. Вони обумовлені зростаючим впливом границь і потрійних стиків зерен.

В нанотехнології розроблені і використовуються інші прийоми, що забезпечують поєднання міцності та інших службових властивостей на рівні, недоступному традиційним матеріалам.

Зокрема, легування і створення сплавів має свої особливості в наноструктурній області. Так, нерозчинні один в одному елементи можуть змішуватися в області кордонів зерен, де структура розпушена і допускає співіснування чужорідних атомів.

Одним із способів отримання композитів антифрикційного призначення є введення в порошкову матрицю наноструктур вуглецю, що володіють хорошими тріботехнічними і фізико-механічними характеристиками. Представляється перспективним застосування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) і цибулинних наноструктур вуглецю на макрорівні в якості антифрикційних і зміцнюючих наповнювачів композиційних матеріалів для використання в вузлах сухого тертя.

Методи порошкової металургії є одними з найбільш економічно обґрунтованих при отриманні нанокompозитів, так як технологія створення композиційних матеріалів даними методами дозволяє на 80...90% знизити відходи металу в стружку, в 8...10 разів зменшити обсяги механообробки і потребу в верстатах. Одним з перспективних методів порошкової металургії є електроконтактне спікання.

Введення вуглецевих наночастинок в металеву матрицю пов'язано з певними труднощами, так як відбувається з'єднання різнорідних компонентів, що розрізняються як фізико-хімічними параметрами, так і розміром. Таким чином, в процесі отримання нанокompозиційного матеріалу з високими тріботехнічними властивостями необхідно вирішити питання рівномірного розподілу нанодисперсного наповнювача в металевій матриці порошкової системи, так як саме цей процес в значній мірі впливає на формування структури одержуваного матеріалу.

Результати тріботехнічних випробувань композиційних матеріалів показали, що оптимальний вміст вводу в мідну порошкову матрицю ВНТ становить 0,06...0,07 мас. %. При такому вмісті наноструктурного наповнювача композити мають мінімальну інтенсивність зношування в поєднанні з низьким коефіцієнтом тертя.

1.2 ОТРИМАННЯ ПОРОШКОВИХ НАНОЧАСТИНОК

Вибір методу отримання наноматеріалів визначається областю їх застосування, бажаним набором властивостей кінцевого продукту.

Характеристики одержуваного продукту - гранулометричний склад і форма частинок, вміст домішок, величина питомої поверхні - можуть коливатися в досить широких межах. Так, в залежності від умов отримання нанопорошки можуть мати сферичну, гексагональну, пластівчасту, гільчасту форми. Методи отримання ультрадисперсних матеріалів поділяють на фізичні і хімічні (табл. 1.2). Це розділення вельми умовно. Так, хімічні реакції відіграють велику роль, наприклад, при випаровуванні в середовищі реакційних газів. У той же час багато хімічних методів засновано на фізичних явищах (низькотемпературна плазма, лазерне випромінювання і ін.).

Хімічні методи, як правило, більш універсальні і більш продуктивні, але управління розмірами, складом і формою частинок легше здійснюється при використанні фізичних методів, особливо конденсаційних. У таблиці 1.2 наведені деякі з фізико-хімічних методів отримання ультрадисперсних порошків.

Фізичні методи отримання нанопорошків металів засновані або на розпиленні струменю розплаву металу рідиною або газом, або на випаровуванні металів, сплавів або оксидів з подальшою їх конденсацією в реакторі з контрольованою температурою і атмосферою.

Найбільш прості і продуктивні методи розпилення струменю розплаву рідиною або газом. Реалізовано безліч схем зі співісними потоками розплаву і розпорошенням середовища, спрямованими під кутом один до одного, з відцентрованим розпиленням головками, що обертаються, і електродами (рис. 1.3) і ін. В якості диспергуючих середовищ застосовують малоактивні або інертні гази (азот, аргон та ін.) або рідини (воду, спирти, ацетон і т. д.).

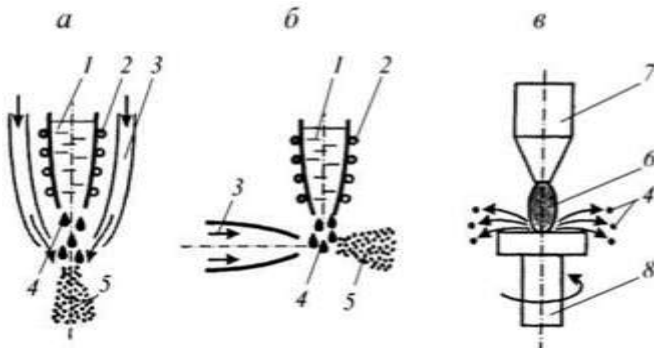
Цими методами зазвичай отримують порошки металів і сплавів з розмірами частинок близько 100 нм. При необхідності отримання частинок з розмірами в одиниці - десятки нанометрів використовують метод подвійного розпилення.

Подрібнення матеріалів механічним шляхом проводиться в млинах різного типу - кульових, планетарних, відцентрованих, вібраційних, аттріторах і самолейерах. Аттрітори і самолейери - це високоенергетичні подрібнювальні апарати з нерухомим корпусом - барабаном з мішалками, які передають рух кулькам в барабані. Аттрітори мають вертикальне розташування барабана, самолейери - горизонтальне. Подрібнення роздріблюваного матеріалу

роздріблювальними кулями, на відміну від інших типів подрібнюючих пристроїв, відбувається головним чином не за рахунок удару, а за механізмом стирання. Ємність барабанів в установках цих двох типів досягає 400...600 л.

Таблиця 1.2 - Основні фізико-хімічні методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів

Метод	Варіант методу	Матеріали
Фізичні методи		
Випаровування та конденсація	У вакуумі або в інертному газі	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	У реакційному газі	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Високо-енергетичне руйнування	Подрібнення механічне або розпилення	Fe-Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN
	Детонаційна обробка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Електричний вибух	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Хімічні методи		
Синтез	Плазмохімічний Лазерний Термічний Саморозповсюджуваний високотемпературний Механохімічний Електрохімічний Розчинний Кріохімічний Конденсовані прекурсори Газоподібні прекурсори	TiC, TiN, Ti(C, N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ - SiC Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC-Co SiC, MoSi ₂ , AlW, TaC TiC, TiN, TiAl, TiB ₂ , Fe-Cu, W-Cu, WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄ Ag, Pb, Mg, Cd Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN TiB ₂ , ZrB ₂ , BN



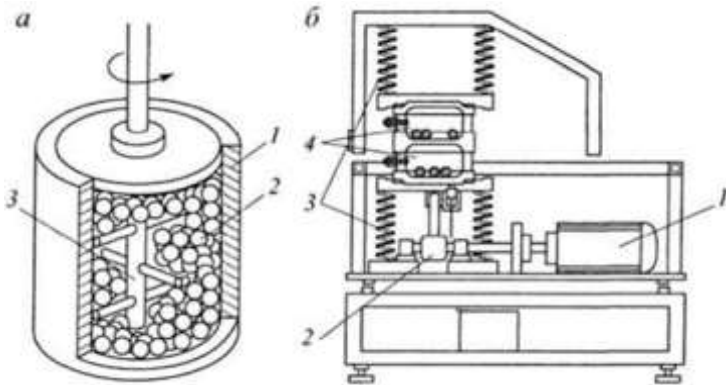
а - співвісним потоком інертного газу; *б* - перпендикулярним потоком; *в* - в електричній дузі на обертовому електроді;

1 - розплав; 2 - нагрівач; 3 - інертний газ; 4 - краплі розплаву; 5 - диспергований матеріал; 6 - електрична дуга; 7 - нерухомий електрод; 8 – електрод, що обертається.

Рисунок 1.3. - Схеми отримання нанопорошків методом розпилення рідкого розплаву

Подрібнення - це типовий приклад технологій типу "зверху-вниз". Подрібнення в млинах, дезінтеграторах, аттріторах і інших диспергуючих установках відбувається за рахунок роздавлювання, розколювання, розрізання, стирання, розпилювання, удару або в результаті комбінації цих дій. На рисунку 1.4,*а* показана схема аттрітору, в якому за рахунок обертання подрібнюваної шихти і куль поєднуються ударний і витираємий впливи, а на рисунку 1.4, *б* - схема вібраційного млина, конструкція якого забезпечує високу швидкість руху куль і частоту ударів. Для провокування руйнування подрібнення часто проводиться в умовах низьких температур. На ефективність подрібнення впливає співвідношення маси куль і подрібнюваної суміші, яке зазвичай підтримується в інтервалі від 5:1 до 40:1.

Забезпечуючи, в принципі, прийнятну продуктивність, подрібнення, однак, не призводить до отримання дуже тонких порошків, оскільки існує певна межа подрібнення, що відповідає досягненню своєрідної рівноваги між процесом руйнування частинок і їх агломерацією.



а - аттрітор: 1 - корпус, 2 - кулі, 3 - обертаєма крильчатка;
б - вібраційний млин: 1 - двигун, 2 - вібратор, 3 - пружини,
 4 - барабани з кулями і подрібнюваною шихтою.

Рисунок 1.4 - Схема установок для подрібнення

Навіть при подрібненні крихких матеріалів розмір одержуваних часток зазвичай не нижче приблизно 100 нм; частинки складаються з кристалітів розміром не менше 10...20 нм. Слід рахуватися і з тим, що в процесі подрібнення практично завжди відбувається забруднення продукту матеріалом куль і футерівки, а також киснем.

Механічним шляхом подрібнюють метали, кераміку, полімери, оксиди, крихкі матеріали. Ступінь подрібнення залежить від виду матеріалу. Так, для оксидів вольфраму і молібдену отримують крупність частинок близько 5 нм, для заліза - близько 10...20 нм.

Різновидом механічного подрібнення є механосинтез, або механічне легування, коли в процесі подрібнення відбувається взаємодія подрібнюємих матеріалів з отриманням подрібненого матеріалу нового складу. Так отримують нанопорошки легованих сплавів, інтерметалідів, силіцидів і дисперснозміцнених композитів з розміром частинок 5...15 нм. Інша часто використовувана технологія отримання наночастинок полягає в випаровуванні - конденсації вихідного матеріалу (Physical Vapour Deposition - PVD -процес).

При використанні цих фізичних методів вихідна речовина випаровується шляхом інтенсивного нагріву, за допомогою газу-носія

подається в реакційний простір, де різко охолоджується. Нагрівання матеріалу, який випаровується, здійснюється за допомогою плазми, лазера, електричної дуги, печей опору, індукційним способом, пропусканням електричного струму через дріт. Типова схема установки представлена на рисунку 1.5.

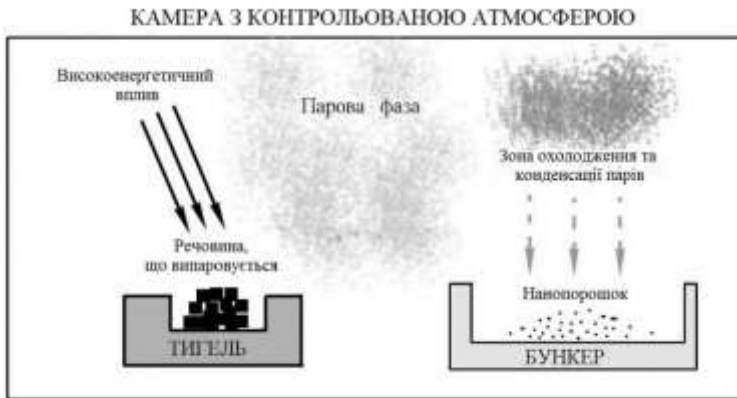


Рисунок 1.5 - Принципова схема отримання нанопорошків методом термічного випаровування і конденсації матеріалу з парової фази

Залежно від виду вихідних матеріалів і одержуваного продукту випаровування і конденсацію проводять у вакуумі, в інертному газі, в потоці газу або плазми. Розмір і форма частинок залежать від температури процесу, складу атмосфери і тиску в реакційному просторі. Залежно від технологічних режимів можна отримати порошки різних металів і сплавів розміром 10...100 нм.

Використання вакууму приводить до того, що в ряді випадків температура, при якій досягається інтенсивна швидкість випаровуваності, що забезпечує бажану продуктивність процесу, є нижче за температуру плавлення речовини, що випаровується. Для оцінки робочих температур нагрівання зазвичай використовують температуру, яка забезпечує значення сталого тиску пару матеріалу, що випаровується, не нижчих 1Па. Для більшості матеріалів робочі

температури випаровуваності перебувають у межах 1100...2600°C (табл. 1.3).

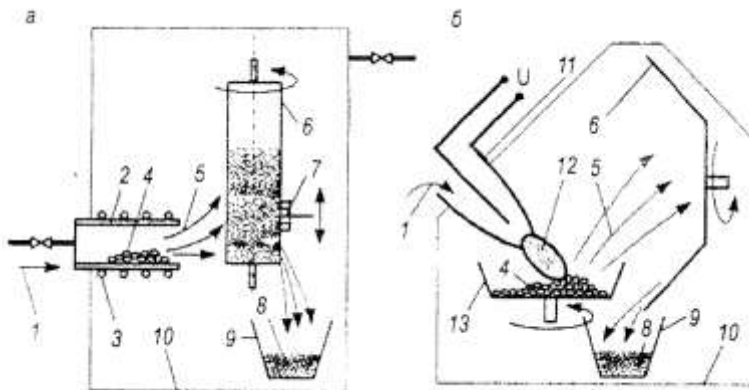
Таблиця 1.3 - Температура нагрівання деяких речовин при використанні методу термічної випаровуваності у вакуумі

Речовина	Температура плавлення, °C	Використовувані температури випаровування, °C
Алюміній	~ 660	1250...1400
Миш'як	820	>300
Барій	710	>610
Берилій	1283	>1250
Вісмут	271	650...1000
Вуглець	~3700	>2600
Хром	~1900	>1400
Залізо	1539	>1480
Мідь	1084	>1300
Золото	1063	>1400
Срібло	961	>1150
Платина	1770	>2100
Тантал	3000	>3100
Вольфрам	3380	>3250
Цинк	420	350...1000
Титан	1668	750...850
BeO	2530	2100...2700
Al ₂ O ₃	~2030	>1850

Швидкість осаджених покриттів може становити від декількох ангстрем до декількох мікронів у секунду (наприклад, для W - до 5 мкм/с, для Al₂ – до 40 мкм/с). Для поліпшення адгезії або для створення певної структури покриття, що осаджується, у ряді випадків застосовується підігрів підкладки.

На рис. 1.6 представлені схеми двох установок для отримання нанопорошків фізичним методом випаровування - конденсації (PVD-метод). У першій установці вихідний матеріал (шихта) 4 розплавляється в індукційній високочастотній печі 2, після чого випаровується; в другій установці нагрівання і випаровування шихти 4 проводиться за допомогою плазмотрона 11. В обох установках потоком інертного газу пари шихти переносяться на стінки

охладжуваних обертових барабанів 6, з яких після конденсації у вигляді порошків знімаються за допомогою скребків 7 і направляються в контейнери 9.



1 - інертний газ; 2 - електропіч; 3 - нагрівач; 4 - сировина;
5 - потік пара; 6 - охолоджуваний барабан, що обертається;
7 - скребок; 8 - нанопорошок; 9 - контейнер; 10 - корпус;
11 - плазматрон; 12 - струмінь плазми; 13 - тарілка, що обертається

Рисунок 1.6 - Схеми установок для отримання нанопорошків методом випаровування- конденсації: з електропіччю опору (а) і з електродугової піччю (б)

Як впливає з представленого вище матеріалу PVD-технології забезпечують випаровування і конденсацію у вигляді порошків матеріалів без зміни їх хімічного складу. На відміну від PVD CVD (Chemical Vapors Deposition) - технології забезпечують випаровування вихідного матеріалу, хімічну реакцію з атмосферою установки і конденсацію нанопорошків заданого хімічного складу. Наявність в захисній атмосфері (He або Ar) газів-реагентів дозволяє отримувати:

при O_2 - оксиди;
при N_2 - нітриди;
при CH_4 - карбіди і т.д.

В цілому, CVD-технології різноманітніші, ніж PVD-технології, і служать не тільки для створення тонких плівок і покриттів, а й для напрацювання нанопорошків, які потім видаляються з поверхні

підкладки та використовуються в різних цілях. Методами CVD отримано безліч покриттів самого різного призначення і складу: SiC, TiC, TiC-VC, Ti-SiC, W₂C, ZrC, AlN, BN, CrN, (Si, Al) N, NiN, (Ti,V)N, Z₂N, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MoB, NbB₂, TiB, WB, Ta, Al і ін.

Перевагами CVD-технології є:

- гнучкість і велика різноманітність, що дозволяють брати в обробку покриття на підкладках самої різної природи і форми (на пластинах, волокнах, порошках і ін.);
- простота необхідного обладнання, легка автоматизованість процесів;
- великий вибір хімічних реакцій і речовин, придатних до використання;
- можливість регулювання і контролюваність структури покриття, товщини, розміру зерен і т.п.

Властивості наночасток і нанопорошків мають ряд особливостей. Висока питома поверхня (відношення площі вільної поверхні до маси), яка доходить приблизно до величини $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, зумовлює їх високу хімічну і каталітичну активність. У зв'язку з цим крім застосування їх в якості сировини для подальшого виробництва наноструктурованих об'ємних матеріалів вони часто використовуються як високоефективні каталізatori та реагенти для хімічних реакцій, компонентів косметичних і фармакологічних засобів.

Висока хімічна активність - корисна властивість наночастинок для багатьох використань. Разом з тим вона породжує серйозні проблеми при транспортуванні, зберіганні та виробництві нанопорошків. Виникає запитання керованої пасивації і іммобілізації наночастинок до початку їх використання - захисту від механічних і хімічних впливів і змін. Одним із засобів вирішення даного завдання є створення різних оболонок, наприклад з ПАР. У рідкій фазі це призводить до формування так званої міцелярної структури, в якій кожна частка укладена в міцелу, тобто оточена шаром полярних молекул. Звернені міцели (в даному випадку полярні групи молекул ПАР звернені всередину) можуть використовуватися і як наноконтейнери, і як своєрідні нанореактори.

Подібно атомам і молекулам, наночастинок можуть утворювати об'ємні (з розмірністю 3D) і фрактальні (з нецілочисельною розмірністю) системи зі складною структурною ієрархією. Можливість варіювання властивостей речовини простою

зміною розмірів і форми частинок дає додатковий ступінь свободи для конструювання принципово нових функціональних матеріалів і пристроїв (рис. 1.7).

В даний час виробництво наночасток і продуктів на їх основі - найбільший сектор наноіндустрії (і в масовому, і в грошовому вираженні). Основними споживачами його продукції є мікроелектроніка (суспензії для полірування кремнієвих шайб) і косметика (сонцезахисні креми з наповнювачами з частинок оксиду цинку і діоксиду титану). Інші важливі сфери застосування нанопорошків - автомобілебудування (каталізatori для очищення вихлопних газів, лакофарбові композиції), медицина і фармацевтика (лікарські засоби в наноструктурному стані, імпланти з гідрооксіяпатітовим покриттям), електроніка (нанопорошки для магнітних систем пам'яті, дисплеїв і ін.), мастильно-охолоджуючі рідини.

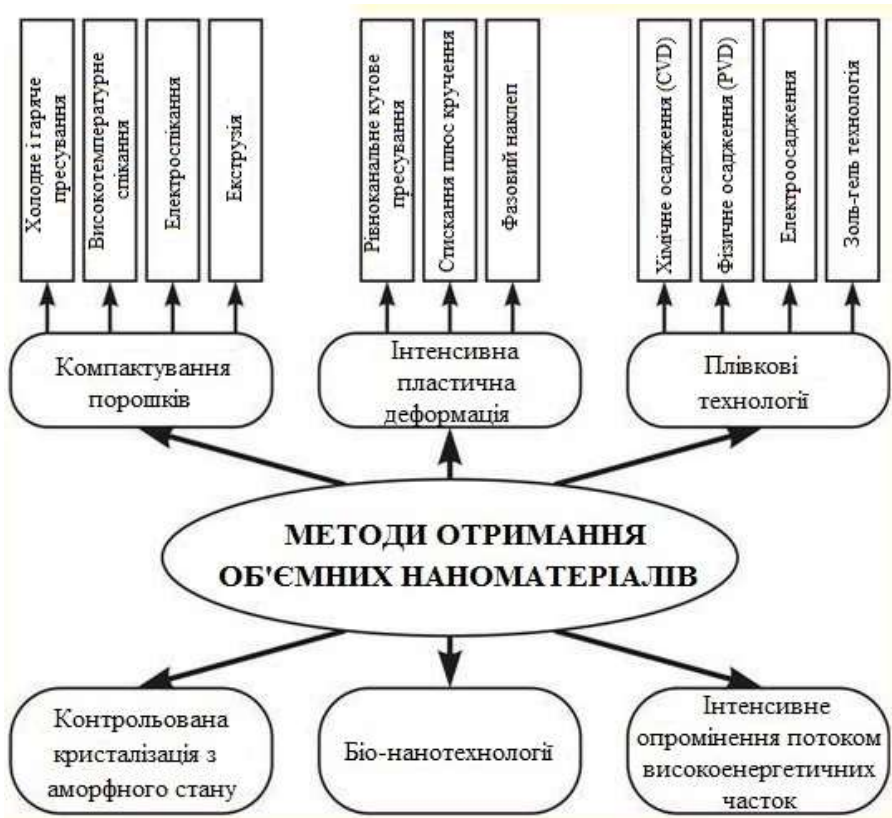


Рисунок 1.7 - Основні методи отримання об'ємних наноматеріалів

1.3 КОНСОЛІДАЦІЯ ОБ'ЄМНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Методи отримання об'ємних нанокристалічних матеріалів представлені в таблиці 1.4.

З наведеної таблиці випливає, що методи порошкової металургії широко використовуються для отримання об'ємних наноматеріалів. Для цього використовують порошки з розміром частинок менше 100 нм, або більш грубозернисті порошки з

нанокристалічною структурою, отримані методом механічного легування. Застосовують також аморфні порошки, які піддають контрольованій кристалізації в процесі консолідації.

Загальним принципом отримання нанопорошків різними методами є поєднання високої швидкості утворення центрів зародження частинок з малою швидкістю їх росту. Основні вимоги до методів отримання нанопорошків для подальшої консолідації полягають в можливості контролю і управління параметрами процесу, точному розподілі часток за розмірами, що відтворюється, отримання порошків контрольованої дисперсності, хімічного і фазового складу.

Таблиця 1.4 - Методи отримання нанокристалічних матеріалів конструкційного призначення

Метод	Способи	Матеріали
Кристалізація аморфних сплавів	Пресування та спікання. Спікання під тиском	Металеві матеріали, кераміка, кермети, композиційні матеріали, полімери
Компактування нанопорошків	Кристалізація аморфних сплавів. Консолідація аморфних порошків з послідовою кристалізацією	металеві матеріали, що аморфізуються
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутове пресування. Деформація крученням при високих тисках. Всебічна ковка	Металеві матеріали
Методи нанесення структурних покриттів	Електролітичне осадження, хімічне та фізичне осадження з газової фази та інш.	Металеві матеріали, кераміка, композиційні матеріали

Наступні операції порошкової технології - пресування, спікання, гаряче пресування і т. п. - покликані забезпечити отримання зразка (виробу) заданих форм і розмірів з відповідною структурою та властивостями. Сукупність цих операцій часто називають консолидацією. Стосовно до наноматеріалів консолидація повинна забезпечити, з одного боку, практично повне ущільнення (тобто відсутність в структурі макро- і мікропор), а з іншого боку, зберегти наноструктуру, пов'язану з вихідними розмірами ультрадисперсного порошку (тобто розмір зерен в спечених матеріалах повинен бути якомога менше і в усякому разі менше 100 нм).

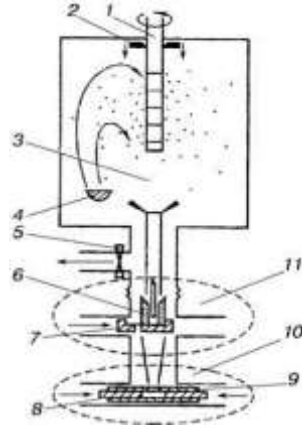
Методи отримання порошків для виготовлення наноматеріалів вельми різноманітні. Їх умовно можна розділити на хімічні і фізичні.

Якись один метод не може бути застосований для отримання всіх класів нанопорошків. Наприклад, для отримання нанопорошків тугоплавких матеріалів більш кращий плазмохімічний метод, а для отримання нанопорошків чистих металів - метод випаровування і конденсації.

Контрольована кристалізація з аморфного стану полягає в випаровуванні і конденсації наночастинок, осаджених на холодну поверхню циліндра, що обертається в атмосфері інертного газу, зазвичай гелію. Процес складається з двох етапів: отримання аморфних сплавів і їх кристалізація (рис. 1.8).

1 - циліндр, що обертається і охолоджується рідким азотом;
 2 - скребок; 3 - інертний газ (зазвичай He); 4 - випаровувач;
 5 - клапан; 6 - фіксує прес-форма; 7 - салазки; 8 - поршень;
 9 - гільза; 10 - вузол закінченого компактування при високому тиску; 11 - вузол попереднього компактування.

Рисунок 1.8. - Схема отримання об'ємних наноматеріалів методом випаровування, конденсації і компактування



При випаровуванні і конденсації метали з більш високою температурою плавлення утворюють зазвичай частинки меншого розміру.

Осаджений конденсат спеціальним скребком знімається з поверхні циліндра і збирається в колектор. Після відкачування інертного газу в вакуумі проводиться попереднє (під тиском приблизно 1 ГПа) і остаточне (під тиском до 10 ГПа) пресування нанопорошків. В результаті отримують зразки діаметром до 15 мм і товщиною 0,2...0,3 мм з щільністю 70...95% від теоретичної щільності відповідного матеріалу (до 95% для нанометалів і до 85% для нанокераміки).

Отримані у такий спосіб компактні наноматеріали, в залежності від умов випаровування і конденсації, складаються з кристалів (зерен) із середнім розміром від одиниць до десятків нанометрів. Однак створення з порошків щільних, близьких до 100% теоретичної щільності наноматеріалів є складною проблемою, оскільки нанокристалічні порошки погано пресуються і традиційні методи статичного пресування не дають результатів.

Для отримання компактних матеріалів з малою пористістю застосовують метод гарячого пресування, коли пресування відбувається одночасно зі спіканням.

Однак підвищення температури компактування призводить до швидкого зростання зерен і виходу з наноструктурного стану, а консолідація нанопорошків при низьких температурах, навіть в умовах високих прикладених тисків, веде до залишкової пористості.

В процесі компактування порошкового матеріалу тиском спостерігають кілька стадій утворення зв'язків між частинками.

На першій, початковій стадії ущільнення в основному відбуваються структурні деформації, пов'язані з ліквідацією пустот і переходом частинок в щільну упаковку. З ростом навантаження частка структурних деформацій зменшується, починають переважати зсувні деформації, що супроводжуються зміною форми частинок і руйнуванням навколишніх їх оксидних та інших плівок. В результаті збільшується число взаємних контактів в поверхневому шарі частинок, і створюються сприятливі умови для міжмолекулярної взаємодії структурних елементів на наступних стадіях.

На другій стадії при подальшому підвищенні тиску відбувається пружнопластичне стиснення пористого агломерату. Контактні поверхні зближуються до відстані, що не перевищує радіуса дії міжмолекулярних сил, в результаті чого утворюються містки (мікроділянки) дифузійного типу. На контактних поверхнях частинок при пластичних деформаціях можливо спікання частинок, а для речовин з відносно низькою температурою плавлення утворення поверхневих плівок розплаву. Подальше затвердіння розплаву забезпечує появу контактів між частинками за рахунок утворення зв'язків-містків кристалізаційного типу. В кінці цього етапу матеріал, який ущільнюється, досягає щільності, при якій відбувається близьке до повного фіксування міжчасткових контактів.

На третій стадії відбувається інтенсивний розвиток містків спайки між частинками і збільшення поверхні утворених контактів. Розширення вже виниклих містків дифузійної спайки пов'язано з пластичною деформацією, яка поширюється в глиб обсягу окремих частинок. В результаті пористе тіло набуває можливі для такої структури конкретного матеріалу найбільш міцнісні характеристики.

Слід зазначити, що розбивка механізму процесу компактування на три стадії носить умовний характер, так як строгих кордонів між ними з цілком зрозумілих причин встановлено бути не може.

При виготовленні порошкових нанодисперсних матеріалів можна використовувати термовакuumне індукційне випаровування для нанесення тонких шарів покриттів на готовий порошок. Таке покриття модифікує порошок, надаючи йому нові фізичні, хімічні (зокрема, каталітичні) властивості, підвищує адсорбційну здатність і механічні характеристики.

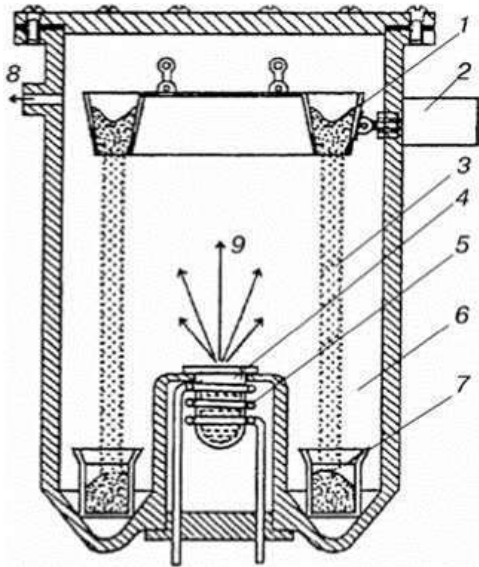
Схема способу нанесення покриття за рахунок випаровування в вакуумі приведена на рисунку 1.9. Нагрівання вихідного порошку здійснюється змінним магнітним полем електричного струму (струмом Фуко).

Індуктований струм, проходячи через речовину, нагріває її як при звичайному джоулевому або омичному нагріванні. Очевидно, що необхідна наявність провідності у речовині, що нагрівається, яка при цьому може знаходитися в різних агрегатних станах: у вигляді твердого тіла, рідини або плазми. Якщо речовина поміщена в контейнер або тигель з провідного матеріалу, речовина, що

нагрівається, може бути непровідною; в цьому випадку струмом Фуко розігрівається тигель. Індуктор виконується у вигляді котушки з мідної трубки, охолоджуваної зсередини водою. Індуктор охоплює тигель, в якому знаходиться речовина, що нагрівається, і вони разом представляють трансформатор без сердечника з короткозамкненою вторинною обмоткою.

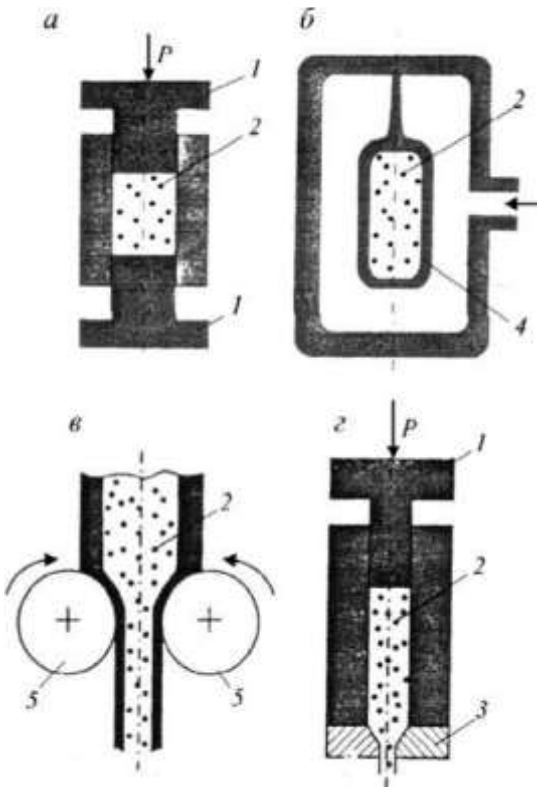
- 1 - бункер знеобробленим порошком; 2 - вібратор;
- 3 – потік порошкового матеріалу; 4 – тигель з випаровуванням матеріалом;
- 5 - індуктор;
- 6 – робоча камера;
- 7 - бункер з обробленим порошком;
- 8 - відкачка;
- 9 - паровий потік.

Рисунок 1.9. - Схема апарату для осадження покриття на порошковий матеріал



Перспективним способом отримання високощільних компактних тонкозернистих матеріалів є спікання при високому (до 10 ГПа і більше) тиску. Наприклад, порошок TiN із середнім розміром частинок до 40 нм спікається при тиску 3 і 4 ГПа і температурі від 1000 до 1800 К. Щільність спеченого зразка досягалася при температурі спікання 1800 К. Підвищення тиску супроводжувалося збільшенням щільності до 94% від теоретичної.

Компактування нанопорошків пресуванням під дією статичного, динамічного або вибухового тиску набуло великого поширення через свою універсальність і простоту здійснення. Застосовують як одновісне, так і всебічне стиснення при кімнатній або підвищеній температурі, прокатку в оболонці і без неї, екструзію і інші методи (рис. 1.10).



а - одновісне стиснення;
б - всебічне стиснення;
в - прокатка; *г* - екструзія;
 1 - пуансон; 2 - порошок;
 3 - фільтера; 4 - еластична
 оболонка; 5-вал
 прокатного стану.

Рисунок 1.10. - Схеми процесів компактування нанопорошків

Безумовною перевагою цих методів є універсальність - можливість отримувати найрізноманітніші одно-, дво- і багатофазні матеріали. Основний недолік - висока залишкова пористість. Вона знижує всі механічні властивості: модуль Юнга, межу плинності і ін. Пористість прагнуть зменшити усіма можливими способами, які не приводять до сильного росту зерен. При підвищенні температури і тривалості пресування утворюються більш щільні структури з меншою пористістю. Однак при цьому можуть відбуватися рекристалізація і зростання розмірів вихідних зерен в кілька разів. Таким чином, необхідний компроміс між досягнутою щільністю і укрупненням зерен.

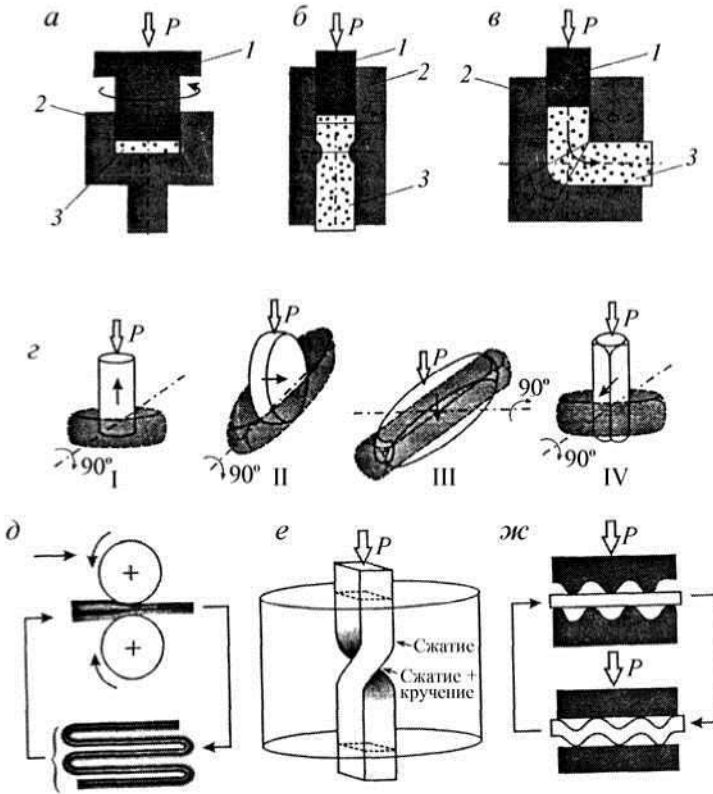
Практично повністю виключити пористість в процесі приготування нанокристалічних матеріалів дозволяють методи, які використовують інтенсивну пластичну деформацію (ІПД) вихідної заготовки. В даний час для формування однорідної нанокристалічної структури використовують спеціальні методи деформування: кручення під квазігідростатичним тиском, одноосьове стиснення, екструзія через фільтру, всебічне кування, рівноканальне кутове пресування (РККП) (рис. 1.11).

Інтенсивна пластична деформація (ІПД) завдяки великим деформаціям в умовах високих прикладених тисків, сприяє подрібненню мікроструктури сплавів до нанорозмірів і отриманню безпористих заготовок без зміни форми і розмірів.

Згідно Р.З.Валієву, використання інтенсивної пластичної деформації дозволяє, поряд зі зменшенням розміру зерен, отримувати масивні зразки та практично безпористу структуру матеріалу, чого не вдається досягти компактуванням високодисперсних порошків.

Пластична деформація відома як ефективний засіб формування структури металів, сплавів, високонаповнених полімерів та інших матеріалів. В процесі деформації підвищується щільність дислокацій, відбувається подрібнення зерна, зростає концентрація точкових дефектів і дефектів упаковки. Сукупність цих змін сприяє утворенню специфічної неоднорідної мікроструктури.

Сутність ІПД зводиться до підбору різних експериментальних процедур обробки металів, що проводяться для реалізації дуже високих ступенів деформації в матеріалах, що веде до виключного подрібнення зерен. Унікальність ІПД- обробки проявляється в тому, що високі ступені деформації реалізуються без будь-яких значних змін в загальних розмірах заготовки, при цьому форма заготовки зберігається за рахунок використання оснащення з особливою геометрією, яка запобігає вільному протягуванню матеріалу і таким чином забезпечує значний гідростатичний тиск. Присутність цього гідростатичного тиску вкрай важливо для досягнення високих ступенів деформації і внесення високої щільності граткових дефектів, необхідних для виняткового подрібнення зерен.



а - кручення під тиском; *б* - екструзія через фільтру; *в* - РККП- пресування; *г* - всебічна кування; *д* - багаторазова прокатка, яка акумулює деформацію; *е* - екструзія через фільтру з гвинтовим перетином; *ж* - багаторазове гофровану розпрямлення

1 - пуансон; 2 - матриця; 3 - опрацьований матеріал; I-IV - різні стадії всебічної кування

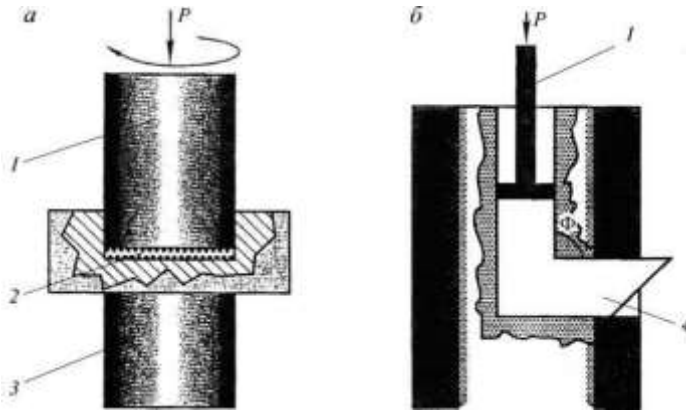
Рисунок 1.11. - Схеми інтенсивної пластичної деформації

Технології ІПД-обробки продемонстровані в таких методах, як кручення під високим тиском (КВТ), гвинтова екструзія (ГЕ) та всебічне кування (ВБК), при яких початкові розміри зразків приблизно зберігаються. Однак ІПД - обробка виключає більш традиційні формотворчі операції, такі як одновісне розтягування і стиснення,

однобічна екструзія, прокатка або волочіння, навіть якщо ці процедури забезпечують накладення досить високих ступенів деформації. Використання ПД - обробки дозволяє відносно легко отримувати об'ємні УМЗ матеріали, що містять зазвичай більше ~1000 зернин в будь-якому напрямку за обсягом зразка. Ультрадрібнозернисті матеріали, отримані таким чином, мають субмікронну зеренну структуру і зазвичай позначаються як "наноПД матеріали".

Найбільш широке застосування знайшли два методи ПД - кручення під високим тиском і рівноканальне кутове пресування (РККП) (рис. 1.12).

У ряді робіт показано, що особливо ефективним засобом для управління структурою і властивостями сталі є комбіноване використання рівноканального кутового пресування РККП і термічної обробки.



а - метод кручення під високим тиском; б - метод рівноканального кутового пресування

1 - пуансон; 2 - зразок; 3 - супорт; 4 - заготовка

Рисунок 1.12. - Схема методів інтенсивної пластичної деформації

Термостабілізація наноструктури. Використання методу інтенсивної пластичної деформації формує наноструктуру з унікальними механічними і фізико-хімічними властивостями. Однак,

структура, сформована впливом інтенсивної пластичної деформації, має специфічну субструктуру, пов'язану з високою щільністю ґраткових і зернограничних дислокацій і дисклінацій, наявністю пружних спотворень решітки і дальньодіючих полів напружень, внаслідок чого є нестабільною. Нестабільність структури є причиною інтенсивного знеміцнення наноструктурних матеріалів при нагріванні до відносно низьких температур. Для деяких наноструктурних металів, наприклад міді, ця температура близька до 150 °С.

Одним з ефективних способів підвищення термостабільності структури і механічних властивостей металів і сплавів є додаткове дисперсне зміцнення. Проведені дослідження з розробки і створення наноструктурних композиційних матеріалів, в матриці яких поряд зі зміцненням частинками високостабільних оксидних, карбідних або інших фаз з нанорозмірами 10...15 нм впливом інтенсивної пластичної деформації формують наноструктурний стан (розмір зерен 100...300 нм). Низька розчинність зміцнюючих фаз і їх висока стійкість до процесів коагуляції сприяє тому, що наноконпозиційні матеріали мають не тільки високий рівень механічних властивостей, але і високу стабільність структури в умовах одночасного впливу температури і навантаження.

1.4 АМОРФНІ СПЛАВИ

Аморфні і нанокристалічні сплави знаходять все більш широке застосування в різних областях науки і техніки. Об'єднання їх в одному навчальному посібнику і спільний розгляд є доцільними, так як нанокристалічна структура в багатьох випадках формується на основі трансформації аморфного стану.

Аморфними називають речовини, в яких, на відміну від кристалічних, відсутній дальній порядок в розташуванні атомів. Довгий час вважали, що метали не можна перевести в аморфний стан. У 1960 р. з'явилася перша публікація: в лабораторії проф. П.Давеза в Каліфорнійському технологічному інституті було отримано "некристалічний стан" сплаву золото-кремній евтектичного складу ($\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$) при затвердінні краплі розплаву в умовах інтенсивного тепловідведення. Був використаний "метод вистрілювання", при якому

швидкість охолодження в результаті розплющування краплі в лусочку товщиною 10...20 мкм мала порядок 10^6 К/с.

Отримані в цій та інших подальших роботах сплави були названі аморфними металевими сплавами або металевими стеклами.

Відсутність далекого порядку в розташуванні атомів і відсутність дефектів структури зумовлюють комплекс особливих фізичних, хімічних і механічних властивостей аморфних металевих сплавів, багато з яких перевершують властивості відповідних кристалічних аналогів.

Міцність і опір розтягуванню цих матеріалів приблизно в два рази, а ударна в'язкість навіть в три рази вище відповідних показників стали. Більш того, їх в'язкість руйнування зростає зі збільшенням швидкості деформації, що може бути використано для отримання матеріалів з підвищеним опором вибуховому впливу. У деяких випадках у таких матеріалів спостерігаються також підвищені зносостійкість і опір корозії.

1.4.1 УМОВИ УТВОРЕННЯ АМОРФНОЇ СТРУКТУРИ

Перехід в аморфний стан в металевих системах можливий з вихідних рідкого, газоподібного і навіть твердого станів. Механізми аморфізації при цих процесах різні. Однак загальним для них є одна і та ж умова: утворення аморфної фази відбувається в тому випадку, коли початковий стан дуже далекий від рівноважного. Це може бути сильно переохолоджений розплав, газова металовмісна фаза, далека від стану рівноваги, або термічно (або термобарично) загартована тверда кристалічна фаза. Найбільш повно досліджені умови утворення аморфних металевих сплавів при швидкому загартуванню з розплаву.

Аморфні металеві сплави (АМС) зазвичай отримують швидким гартуванням розплавів при швидкостях охолодження рідкого металу $10^4 \dots 10^6$ К/с і за умови, що сплав містить достатню кількість елементів-аморфізаторів. Аморфізаторами можуть бути метали і неметали: бор, фосфор, кремній, вуглець. Відповідно аморфні металеві сплави поділяються на дві групи: "метал - неметал" і "метал - метал".

Широке промислове застосування мають магнітом'які сплави системи "метал - неметал". Їх отримують на основі феромагнітних

металів - заліза, нікелю, кобальту, використовуючи в якості аморфізаторів різні поєднання неметалів.

Структура аморфних сплавів подібна до структури замороженої рідини. Затвердіння відбувається настільки швидко, що атоми речовини виявляються замороженими в тих положеннях, які вони займали, будучи в рідкому стані. Аморфна структура характеризується відсутністю далекого порядку в розташуванні атомів, завдяки чому в ній немає кристалічної анізотропії, відсутні границі блоків зерен і інші дефекти структури, типові для полікристалічних сплавів.

Схильність до переходу в аморфний стан оцінюють по критичній швидкості охолодження або по критичній (максимальній) товщині, яка обернено пропорційна швидкості охолодження. Одним з останніх досягнень в області досліджень АМС є виявлення багатокомпонентних сплавів з низькими значеннями критичної швидкості охолодження 1...500 К/с і відповідно великою критичною товщиною - до 40 мм. Ці сплави називають об'ємними АМС. Вони отримані в системах на основі Zr, Ti а також Al або Mg з La і перехідними металами.

Наслідком такої аморфної структури є незвичайні магнітні, механічні, електричні властивості і корозійна стійкість аморфних металевих сплавів. Рівень електромагнітних втрат в аморфних сплавах з високою магнітною індукцією виявляється істотно нижче, ніж у всіх відомих кристалічних сплавах. Ці матеріали проявляють виключно високі механічну твердість і міцність при розтягуванні, в ряді випадків мають близький до нуля коефіцієнт теплового розширення, а питомий електроопір їх в три-чотири рази вище його значення для заліза і його сплавів. Деякі з аморфних сплавів характеризуються високою корозійною стійкістю. Затвердіння з утворенням аморфної структури принципово можливо для всіх металів і сплавів. Для практичного застосування у звичайних випадках використовують сплави перехідних металів (Fe, Co, Mn, Cr, Ni та ін.), в які для утворення аморфної структури додають аморфообразуючі елементи (B, C, Si, P, S). Такі аморфні сплави зазвичай містять близько 80 ат.% одного або декількох перехідних металів і 20% металоїдів, що додаються для утворення і стабілізації аморфної структури. Склад аморфних сплавів близький за формулою до $M_{80}X_{20}$, де M - один або кілька перехідних металів, а X - один або кілька аморфізаторів. Відомі аморфні сплави,

склад яких відповідає наведеним формулам: $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{15}\text{B}_5$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{S}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{B}_7$ і ін. Аморфізатори знижують температуру плавлення і забезпечують досить швидке охолодження розплаву нижче його температури склування так, щоб в результаті утворилася аморфна фаза. На термічну стабільність аморфних сплавів мають найбільший вплив кремній і бор, найбільшою міцністю володіють сплави з бором і вуглецем, а корозійна стійкість залежить від концентрації хрому і фосфору.

Аморфні сплави знаходяться в термодинамічно нерівноважному стані. В силу своєї аморфної природи металеві скла мають властивості, притаманні неметалевому склу: при нагріванні в них проходять структурна релаксація, "розстікування" і кристалізація. Тому для стабільної роботи виробів з аморфних сплавів необхідно, щоб їх температура не перевищувала деякої заданої для кожного сплаву робочої температури.

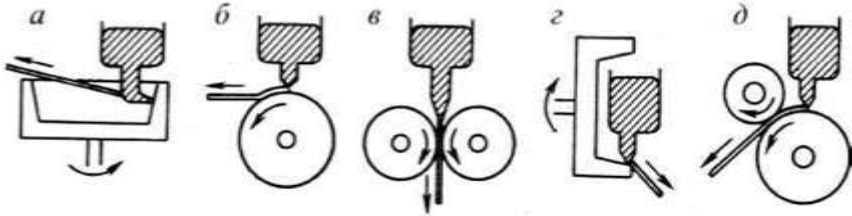
1.4.2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ АМОΡФНИХ СПЛАВІВ

Надвисокі швидкості охолодження рідкого металу для отримання аморфної структури можна реалізувати різними способами. Загальним в них є необхідність забезпечення швидкості охолодження порядку 10^6K/c . Відомі методи катапультивання краплі на холодну пластину, розпилення струменя газом або рідиною, центрифугування краплі або струменя, розплавлення тонкої плівки поверхні металу лазером з швидким відведенням теплоти масою основного металу, надшвидкого охолодження з газового середовища та ін. Використання цих методів дозволяє отримувати стрічку різної ширини і товщини, дріт і порошки.

Отримання стрічки. Найбільш ефективними способами промислового виробництва аморфної стрічки є охолодження струменя рідкого металу на зовнішній (гарт на диску) або внутрішній (відцентрований гарт) поверхнях обертових барабанів або плющення розплаву між холодними валками, виготовленими з матеріалів з високою теплопровідністю.

На рисунку 1.13 наведені принципові схеми цих методів. Розплав, отриманий в індукційній печі, видавлюється нейтральним газом з сопла і твердне при зіткненні з поверхнею обертового

охладженого тіла (холодильника). Різниця полягає у тому, що в методах відцентрового гарту і загартування на диску розплав охолоджується тільки з одного боку.



a - відцентрований гарт; *б* - гарт на диску; *в* - прокатка розплаву; *г* - відцентрований гарт; *д* - планетарний гарт.

Рисунок 1.13- Методи отримання тонкої стрічки шляхом гарту з розплаву

Основною проблемою є отримання достатнього ступеня чистоти зовнішньої поверхні, яка не стикається з холодильником. Метод прокатки розплаву дозволяє отримати хорошу якість обох поверхонь стрічки, що особливо важливо для аморфних стрічок, використовуваних для голівок магнітного запису. Для кожного методу є свої обмеження за розмірами стрічок, оскільки є відмінності і в протіканні процесу затвердіння, і в апаратному оформленні методів.

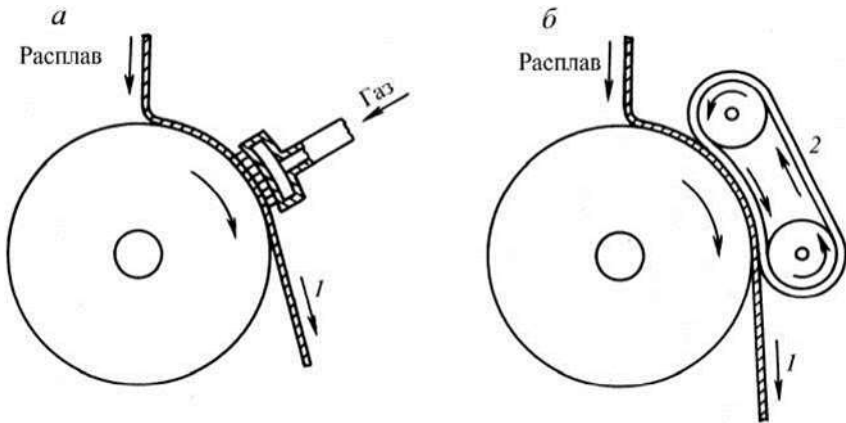
Якщо при відцентровому загартуванні ширина стрічки становить до 5 мм, то прокаткою отримують стрічки шириною 10 мм і більше. Метод загартування на диску, для якого потрібно більш проста апаратура, дозволяє в широких межах змінювати ширину стрічки в залежності від розмірів плавильних тиглів. Даним методом можна виготовляти як вузькі стрічки шириною 0,1...0,2 мм, так і широкі - до 100 мм, причому точність підтримки ширини може бути в межах 3мкм. Розробляються установки з максимальною місткістю тигля до 50 кг.

У всіх установках для загартування з рідкого стану метал швидко твердне, розтікаючись тонким шаром по поверхні обертового холодильника. При сталості складу сплаву швидкість охолодження залежить від товщини розплаву і характеристик холодильника. Товщина розплаву на холодильнику визначається швидкістю його

обертання і швидкістю витікання розплаву, тобто залежить від діаметра сопла і тиску газу на розплав. Велике значення має правильний вибір кута подачі розплаву на диск, що дозволяє збільшити тривалість контакту металу з холодильником. Швидкість охолодження залежить також від властивостей самого розплаву: теплопровідності, теплоємності, в'язкості, щільності.

Збільшення тривалості контакту затверджуючого металу з диском може бути досягнуто за допомогою спеціальних пристосувань: газових струменів, що притискують стрічку до диску, або рухається з однаковою швидкістю з диском ремня зі сплаву міді з берилієм (рис. 1.14). Таким чином, максимальна товщина аморфної стрічки залежить від критичної швидкості охолодження сплаву і можливостей установки для гартування. Якщо швидкість охолодження, що реалізується в установці, менше критичної, то аморфізація металу не відбудеться.

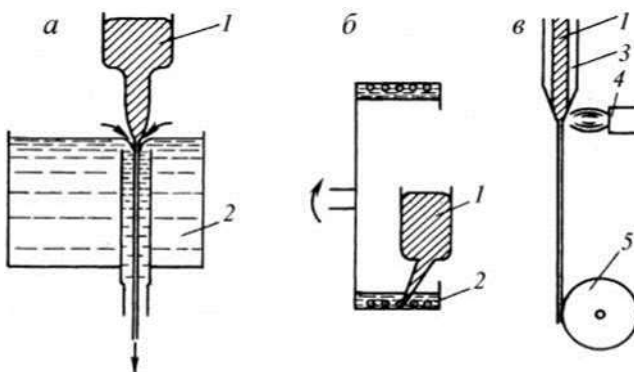
Отримання дроту. Для отримання тонкого аморфного дроту використовують різні методи витягування волокон з розплаву.



а - використання газових струменів; *б* - застосування притискного ремня.

Рисунок 1.14. - Пристрої для збільшення часу контакту твердіє стрічки з диском

У першому методі (рис. 1.15, *а*) розплавлений метал простягається в трубі круглого перетину через водний розчин солей. У другому (рис. 1.15, *б*) струмінь розплавленого металу падає в рідину, яка утримується відцентровою силою внутрішньої поверхні обертового барабана: затверділа нитка змотується потім з обертової рідини. Відомий метод, що складається в отриманні аморфного дроту шляхом максимально швидкого витягування розплаву в скляному капілярі (рис. 1.15, *в*).



а - протягування розплаву через охолоджувальну рідину;
б - витягування нитки з обертового барабана; *в* - витягування розплаву в скляному капілярі;

1 - розплав; 2 - охолоджуюча рідина; 3 - скло; 4 - форсунка;
 5 - змотування дроту.

Рисунок 1.15- Методи отримання тонкого дроту, загартованого з розплаву

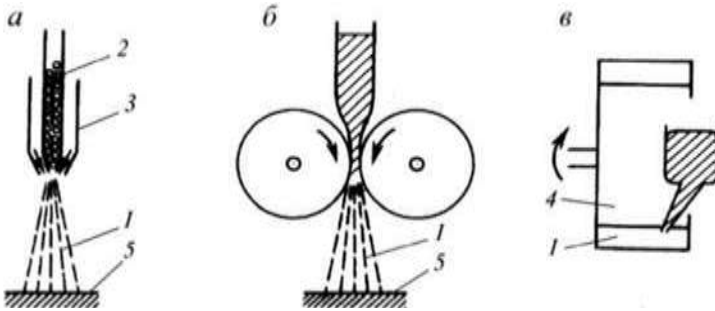
Цей метод також називають методом Тейлора. Волокно виходить при протягуванні розплаву одночасно зі скляною трубкою, при цьому діаметр волокна становить 2...5 мкм. Головні труднощі тут полягають у відділенні волокна від скла, яке його покриває, що, природно, обмежує склади сплавів, аморфізуємих даним методом.

Отримання порошків. Для виробництва порошків аморфних сплавів можна скористатися методами і обладнанням, що застосовуються для виготовлення звичайних металевих порошків.

На рисунку 1.16 схематично показано кілька методів, що дозволяють у великих кількостях отримувати аморфні порошки. Серед

них в першу чергу слід відзначити методи розпилення, які добре зарекомендували себе (рис. 1.16, *a*).

Відомо виготовлення аморфних порошків кавітаційним методом, реалізованим прокаткою розплаву у валках, і методом розпилення розплаву обертовим диском. У кавітаційному методі (рис. 1.16, *б*) розплавлений метал видавлюється в зазор (0,2...0,5 мм) між двома валками, виготовленими, наприклад, з графіту або нітриду бору. Відбувається кавітація - розплав викидається валками у вигляді порошку, який потрапляє на охолоджену плиту або в охолоджуючий водний розчин. Кавітація виникає в зазорі між валками, внаслідок чого зникають бульбашки газу, наявні в металі.



a - метод розпилення (спрей-метод); *б* - кавітаційний метод;
в - метод розпилення розплаву обертовим диском.

1 - порошок; 2 - вихідна сировина; 3 - форсунка;
4 - охолоджуюча рідина; 5 - охолоджувана плита.

Рисунок 1.16 - Методи отримання аморфних порошків

Метод розпилення обертовим диском (рис. 1.16, *в*) в принципі аналогічний раніше описаному методу виготовлення тонкого дроту, але тут розплавлений метал, потрапляючи в рідину, розбризкується за рахунок її турбулентного руху. За допомогою цього методу одержують порошок у вигляді гранул діаметром близько 100 мкм.

1.4.3 ВЛАСТИВОСТІ АМОРФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

Для маркування аморфних сплавів використовується буквено-цифрова система позначень. Елементи позначаються буквами українського алфавіту так само, як це передбачено для сталей. Числа перед літерним позначенням елемента вказують його середній вміст в сплаві. Зміст кремнію і бору в марочному позначенні не вказується, їх загальний вміст як елементів-аморфізаторів дорівнюється 20...25 ат. %.

Хімічний склад аморфних сплавів позначають також символами хімічних елементів з цифровими індексами, які вказують вміст даного елемента, ат. %, наприклад $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$. Сплави, вироблені в промислових масштабах, в США називаються Metglas, в Німеччині - Vitrovac, в Японії - Amomet, до цих назв додається кодове число.

Унікальний характер металевих стекол проявляється в фізико-механічних і хімічних властивостях. Відсутність властивості кристалам періодичності в структурі виявляється причиною високої міцності, магнітом'якої поведінки, вкрай низьких акустичних втрат і високого електроопору. Процеси втомного руйнування і намагнічування в металевих стеклах і кристалічних металах у багатьох відношеннях дуже схожі. Хімічна однорідність обумовлює високу корозійну стійкість деяких металевих стекол в кислих середовищах, а також розчинах, що містять іони хлору. Майже необмежена взаємна розчинність елементів в склоподібному стані становить великий інтерес для вивчення процесів електронного перенесення при низьких температурах.

Внаслідок металевого характеру зв'язку багато властивостей металевих стекол значно відрізняються від властивостей неметалічних стекол. До них відносяться в'язкий характер руйнування, високі електро- і теплопровідність, оптичні характеристики. Щільність аморфних сплавів лише на 1...2% менше щільності відповідних кристалічних тіл. Металеві скла мають щільно-упаковану структуру, сильно відрізняється від більш пухкої структури неметалічних стекол з спрямованими зв'язками.

Механічні властивості. Аморфні метали є високоміцними матеріалами. Поряд з високою міцністю вони характеризуються

хорошою пластичністю при стисканні (до 50%) і вигині. При кімнатній температурі аморфні сплави піддаються холодній прокатці в тонку фольгу. Стрічка аморфного сплаву $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_{12}$ товщиною 25 мкм без утворення мікротріщин може бути зігнута навколо вістря бритвеного леза. Однак при розтягуванні в звичайних умовах їх відносне подовження становить не більше 2%. Це пояснюється тим, що пластична деформація відбувається в вузько (10...40 нм) локалізованих смугах зсуву, а за межами цих смуг деформація практично не має розвитку, що і призводить до низьких значень макроскопічної пластичності при розтягуванні.

Разом з тим при оптимальних температурах і швидкостях деформації відносне подовження деяких аморфних матеріалів може досягати тисяч відсотків (рис. 1.17).

В Японії розроблений аморфний сплав $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_6\text{B}_{31}$ з температурою силювання 640°C з ультрависоким опором руйнуванню 5185 МПа. Така міцність зберігається до температури понад 400°C . Відносне подовження при розтягуванні становить 1400%. Сплав з ультрависокою міцністю показує одночасно хороші магнітом'які властивості: низьку коерцитивну силу 0,25 А/м і вкрай високу проникність. Новий сплав перспективний як матеріал з ультрависокою міцністю, хорошою деформівністю і магнітом'якими властивостями.

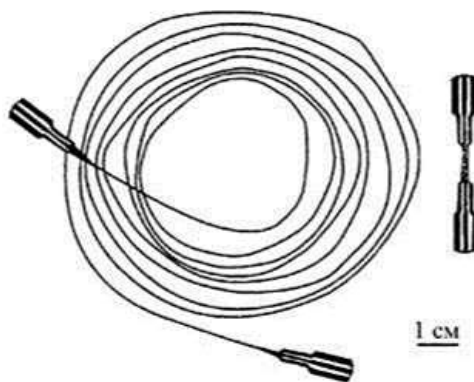


Рисунок 1.17 - Зразок аморфного сплаву $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ після іспитів на розтягування при 200°C

Якщо в сплаві відсутні рухливі мікродислокаційні елементи, то його міцність буде залежати тільки від міцності кордонів таких областей. Управління властивостями цих кордонів можливо шляхом легування. Межа плинності аморфних сплавів на залізній основі $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ становить відповідно 2400, 3600, 4500 МПа, в той час як межа плинності найбільш високоміцних сталей зазвичай не перевищує 2500 МПа.

Для аморфних сплавів характерна чітка лінійна залежність між твердістю і міцністю. Для сплавів на основі Fe, Ni, CO справедливий вираз $\text{HV} = 3,2\sigma_{\text{T}}$, що дозволяє з достатньою точністю використовувати показання твердоміру для визначення характеристик міцності. Енергія руйнування і ударна в'язкість аморфних сплавів також значно перевищує ці характеристики для звичайних кристалічних матеріалів - сталей і сплавів, тим більше неорганічних стекл. Характер зламу свідчить про в'язке руйнування металевих стекл.

Механічні властивості АМС, на відміну від кристалічних матеріалів, майже не змінюються при опроміненні. Завдяки цьому вони є чудовим матеріалом, не схильним до нейтронного опромінення.

Таким чином, аморфні сплави є високоміцними матеріалами з високими пружно-пластичними характеристиками, мають дуже мале деформаційне зміцнення.

Магнітні властивості. Для промислового застосування найбільший інтерес представляє феромагнітний стан аморфних сплавів. З огляду на те, що феромагнетизм в основному обумовлений обмінною взаємодією атомів між найближчими сусідами, для його прояву не обов'язкова суворі періодичність в їх розташуванні. При наявності атомів з позитивним значенням обмінного інтеграла (Fe, CO, Ni, Cd) і атомів неферомагнітних елементів, які впливають на відстані між феромагнітними атомами і тим самим на величину обмінного інтеграла, варіювання хімічного складу АМС дозволяє отримувати різноманіття їх магнітних властивостей. АМС є більш магнітом'якими матеріалами, ніж відповідні їм кристалічні аналоги.

Для них характерна менша площа петлі гістерезису, вони мають більш високу проникність і меншу коерцитивну силу.

Аморфні металеві сплави на основі заліза характеризуються високою магнітною індукцією насичення ($B_s = 1,5...1,6 \text{ Тл}$) і

низькими втратами на перемагнічування при звичайних і підвищених частотах (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 - Магнітні властивості електротехнічних аморфних сплавів

Сплав	B_s , Тл	H_c , А/м	Питомі втрати, Вт/кг	p , мкОм·см	$\lambda s \cdot 10^6$
$Fe_{82}Si_8B_{10}$ (Amomet)	1,60	2,4	$P_{1,6/60} = 0,24$	155	33
$Fe_{81}B_{13}Si_4C_2$ (Amomet)	1,60	0,6	$P_{1,63/50} = 0,06$	155	40
$Fe_{81}B_{13}Si_{4,5}C_{1,5}$ (Metglas 2605 SC)	1,60	4,8	$P_{1,26/60} = 0,26$	155	40

Аморфні металеві сплави на основі заліза застосовуються як матеріали для сердечників високочастотних трансформаторів різного призначення, дроселів, магнітних підсилювачів. Це обумовлено низькими сумарними втратами.

Використання аморфних сплавів в якості магнітом'яких матеріалів вимагає оптимізації їх хімічного складу і структури за такими критеріями: температурі Кюрі (вона повинна бути досить високою і наближатися до температури Кюрі кращих кристалічних магнітом'яких сплавів або перевищувати її); магнітної проникності; коерцитивної сили; індукції насичення і питомого електроопору (для аморфних сплавів воно принаймні в 3 рази вище, ніж для кристалічних). Цими властивостями можна управляти не тільки при зміні хімічного складу, але і шляхом відпалу, в тому числі в магнітному полі. Наприклад, сплав $(Fe_{0,97}Mn_{0,03})_{76}Si_{14}B_{10}$ має температуру Кюрі на 150...200°C вище, ніж ферити, а його ефективна магнітна проникність при частоті 20 кГц становить $6 \cdot 10^3$ (для феритів вона дорівнює $2 \cdot 10^3$).

Особливі властивості аморфних сплавів як магнітом'яких матеріалів обумовлені механізмом дисипації енергії при підведенні зовнішньої енергії. В силу свого структурного стану вони не здатні дисипувати енергію шляхом пластичної деформації, і тому їх можна деформувати пружно в досить широкому інтервалі напруг без

погіршення магнітних властивостей (пластична деформація погіршує магнітні властивості матеріалу). Цим значною мірою зумовлена досить широка область застосування аморфних сплавів як матеріалів з особливими магнітними властивостями, які в кращих АМС даного класу виявляються на порядок нижче, ніж у кременистих електротехнічних сталей.

Властивості магнітом'яких АМС знаходяться на рівні кращих магнітом'яких матеріалів типу пермалоїв, які, проте, отримують шляхом складної металургійної та термічної обробки, в той час як АМС мають ті ж властивості безпосередньо після їх затвердіння.

Варіювання складів АМС дозволяє отримувати сплави з практично нульовою магнітострикцією, що, крім іншого, призводить до відсутності впливу напружень на магнітні властивості. Завдяки цьому високі магнітні властивості можуть спостерігатися як у вільній стрічці, так і тороїдах, з неї виготовлених.

Висококобальтові сплави мають магнітострикцію, близьку до нуля. Основною перевагою цієї групи АМС є їх високі магнітні властивості в полях з малою коерцитивною силою, що відповідають рівню цих властивостей в кращих пермалоях. Магнітні властивості АМС на основі кобальту приведені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 - Магнітні властивості аморфних сплавів на основі кобальту

Показник	Сплав								
	71 КН СЗ	84КСР		86КГСР		84К ХСР, ТО	82К3 ХСР, ТО	82К2 ХСР	82К ГМС Р
		ТМ О	ТО	ТО	ТМ О				
B_s , Тл, у полі 800 А/м, не менше H_c , А/м, не більше	0,5 0,8	0,7 -	0,7 0,5	0,95 0,8	0,95 0,8	0,58 0,8	0,43 0,48	0,33 0,48	0,7 0,5
$\mu_{нач}$, не менше, при $H =$ 0,08 А/м B_r/B_s	20000 -	- <0,05	10000 >0,4	5000 >0,3	- <0,05	20000 >0,5	80000 -	90000 -	20000 0,05

Примітка: * ТО - термообробка без накладення магнітного поля.

Стрічки з аморфних кобальтових сплавів застосовують в сердечниках малогабаритних високочастотних трансформаторів різного призначення, зокрема для джерел вторинного живлення і магнітних підсилювачів. Їх використовують в детекторах витоку струму, системах телекомунікацій і в якості датчиків (в тому числі типу ферозондових), для магнітних екранів і температурночутливих датчиків, а також високочутливих модуляційних магнітних перетворювачів.

Сплави використовують для магнітних голівок, які застосовуються для запису і відтворення інформації. Завдяки підвищеному опору зношуванню, високим магнітним властивостям в полях низької напруженості, а в ряді випадків і досить великий B_s (сплави 86КГСП, АМАГ183) сплави на основі кобальту по ряду параметрів перевершують магнітом'які матеріали, які традиційно використовувалися для цих цілей.

Термічна стабільність. Оскільки АМС знаходяться в невірноваженому стані, то при нагріванні, як тільки атоми їх компонентів набувають достатню рухливість, в них відбуваються перетворення, пов'язані з переходом в більш стійкий стан. Критерієм стабільності АМС є температура, при якій стає помітним зміна властивостей.

Часто термічну стабільність оцінюють також за часом, який проходить до початку перетворення при ізотермічних відпалах.

Принципова відмінність кристалізації АМС при їх нагріванні від кристалізації розплавів полягає в тому, що перша протікає при низьких температурах, в умовах малої рухливості атомів, в той час як кристалізація рідини відбувається при порівняно високих температурах при їх високій рухливості. Крім того, при кристалізації має місце не тільки перехід аморфної фази в кристалічну того ж складу, але і хімічні реакції з утворенням різних фаз, як стабільних так і метастабільних складного хімічного складу.

Багато які металеві скла на основі Fe, Co і Ni переходять у кристалічний стан при 700K (приблизно $0,5 T_{пл}$) протягом декількох хвилин. Тривала експлуатація цих матеріалів протягом кількох років можлива лише при температурах нижче приблизно 300K. Введення до складу сплаву для підвищення термічної стабільності металевих стекол додаткових елементів - металів або металоїдів - підвищує

температуру і енергію активації кристалізації. Підвищення енергії активації призводить до різкого збільшення термічної стабільності та періоду збереження аморфної структури при помірних температурах.

1.4.4 СПОСІБ ЗАСТОСУВАННЯ АМОРФНИХ КРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ

Аморфні елінвари використовують для виготовлення сейсмодатчиків, мембран манометрів, датчиків швидкості, прискорення й крутячого моменту, пружин годинникових механізмів, ваг, індикаторів годинникового типу та інших прецизійних пружинних пристроїв. У ФРН розроблений сплав марки Vitrovac-0080, що містить 78% нікелю, бор і кремній. Сплав має міцність при розтягуванні $\sigma_b = 2000$ МПа, модуль Юнга 150 ГПа, щільність 8 г/см³, електроопір 0,9 Ом · мм²/м, межа витривалості при вигині близько 800 МПа на базі 10⁷ циклів. Сплав рекомендується для виготовлення пружин, мембран і контактів.

Аморфні матеріали використовують для армування трубок високого тиску, виготовлення металокорду шин і ін. В перспективі можливе застосування аморфних сплавів для виготовлення маховиків. Такі маховики можуть використовуватися для акумулювання енергії і покриття пікових навантажень на електростанціях, для поліпшення робочих характеристик автомобілів і т.д.

Висока міцність у поєднанні з корозійною стійкістю дозволяє використовувати аморфні сплави для виготовлення кабелів, що працюють в контакт з морською водою, а також виробів, умови експлуатації яких пов'язані з впливом агресивних середовищ. З аморфної стрічки виготовляють предмети побутового призначення - леза для гоління, рулетки та ін.

Аморфні високовуглецеві сталі, що містять Сг, Мо, W, мають високий опір до руйнування і термічну стабільність: наприклад, Fe₅₄Сг₁₆Мо₁₂С₁₈ має межу міцності при розтягуванні 3800 МПа і температуру кристалізації 600°C. При цьому такі високовуглецеві сплави мають високі корозійні характеристики і не схильні до охрупчування при старінні. Такі сплави доцільно використовувати в високоміцних композитах.

Сплави Fe-Si-B з високим магнітним насиченням були запропоновані для заміни звичайного кристалічного сплаву Fe-Si в сердечниках трансформаторів, а також сплавів Ni-Fe з високою магнітною проникністю. Відсутність магнітокристалічної анізотропії в поєднанні з досить високим електроопором знижує втрати на вихрові струми, особливо на високих частотах. Втрати в сердечниках з розробленого в Японії аморфного сплаву $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$ складають 0,06 Вт/кг, тобто приблизно в 20 разів нижче, ніж втрати в текстурованих листах трансформаторної сталі. Економія за рахунок зниження гістерезисних втрат енергії при використанні сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ замість трансформаторних сталей складе тільки в США 300 млн. USD/рік. Ця область застосування металевих стекол має широку перспективу.

Крім надзвичайно високої початкової проникності, особливо на високих частотах (10 кГц), а також нульовій магнітострикції металеві скла на основі кобальту мають високу твердість і хороші корозійні характеристики, тому вони знаходять застосування в якості матеріалів для магнітних записуючих головок. Завдяки високим характеристикам широке застосування знайшов розроблений в Японії сплав $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Методом гарту в валках виробляють стрічку товщиною 50 мкм і шириною 15 мм з прекрасною якістю обох поверхонь (шорсткість ± 3 мкм). Внаслідок високої щільності магнітного потоку і високої зносостійкості записуючі головки, виготовлені з такої стрічки, мають кращі загальні характеристики, ніж феритні головки, а також головки з пермалоїв. Ці матеріали знаходять застосування у звуко-, відео-, комп'ютерному та іншому записуючому обладнанні.

Поєднання високої міцності, корозійної стійкості та зносостійкості, а також магнітом'яких властивостей обумовлює можливість і інших областей застосування. Наприклад, можливе використання таких стекол в якості індукторів в пристроях магнітної сепарації. Вироби, сплетені зі стрічки, використовували в якості магнітних екранів. Перевага цих матеріалів в тому, що їх можна розрізати і згинати для отримання необхідної форми, не знижуючи при цьому їх магнітних характеристик.

Відомо застосування аморфних сплавів в якості каталізаторів хімічних реакцій. Наприклад, аморфний сплав паладій - родій виявився каталізатором для реакції отримання NaOH і Cl_2 - з NaCl, а

сплави на основі заліза забезпечують більший вихід (близько 80%) у порівнянні з порошком заліза (близько 15%) в реакції синтезу $4\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Оскільки скла являють собою сильно переохолоджену рідину, їх кристалізація при нагріванні зазвичай відбувається з сильним зародкоутворенням, що дозволяє отримувати однорідний надзвичайно дрібнозернистий метал. Така кристалічна фаза не може бути отримана звичайними методами обробки. Це відкриває можливість отримання спеціальних припоїв у вигляді тонкої стрічки. Така стрічка легко згинається, її можна різати і піддавати штампуванню для отримання оптимальної конфігурації. Дуже важливим для пайки є те, що стрічка гомогенна за складом і забезпечує надійний контакт у всіх точках виробів, що підлягає паянню. Припої мають високу корозійну стійкість. Вони використовуються в авіаційній і космічній техніці.

За корозійної стійкості АМС є принципово новими матеріалами.

В АМС відсутні такі макроскопічні дефекти, властиві кристалічним матеріалами, як ліквіація, сегрегація, включення та інші неоднорідності. Структура АМС близька до ідеально однорідної, що ускладнює розвиток корозійних процесів.

Аморфні сплави на основі заліза і нікелю, що містять хром, мають надзвичайно високий опір корозії в самих різних корозійно-агресивних середовищах.

На рисунку 1.18 представлені швидкості корозії кристалічних зразків хромистих сталей і аморфних сплавів $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$, певні по втраті маси зразків, витриманих в концентрованому розчині NaCl . Корозійна стійкість сплавів з вмістом хрому вище 8 ат. % на кілька порядків перевищує стійкість класичних корозійностійких сталей.

Аморфний сплав, який не містить хрому, кородує швидше, ніж кристалічне залізо, однак у міру збільшення вмісту хрому швидкість корозії аморфного сплаву різко знижується і при утриманні 8 ат. % Cr і більш не фіксується мікровагами після витримки протягом 168 год.

Ця особливість пов'язана з тим, що в АМС легко утворюється захисна пасивуючий плівка, в якій відбувається накопичення хрому, чого не спостерігається в кристалічних сплавах.

Аморфні сплави практично не схильні до виразкової корозії навіть в разі анодної поляризації в соляній кислоті.

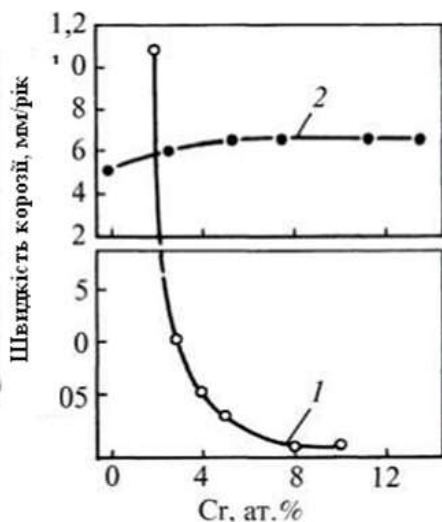


Рисунок 1.18. - Вплив вмісту хрому на швидкість корозії аморфного сплаву $\text{Fe}_{(80-x)}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{O}_7$ (1) та кристалічного Fe-Cr (2) в 1 М розчині NaCl при 30°C

Висока стійкість проти корозії обумовлена утворенням на поверхні пасивуючих плівок, що володіють високими захисними властивостями, високим ступенем однорідності і швидкістю утворення. Крім хрому підвищенню корозійної стійкості сприяє введення фосфору. У плівці високохромистих кристалічних сталей завжди присутні мікропори, які з часом перетворюються на осередки корозії. На аморфних сплавах, що містять певну кількість хрому і фосфору, пасивуюча плівка високого ступеня однорідності може утворитися навіть в 1М розчині HCl. Утворення однорідної пасивуючої плівки забезпечується хімічною і структурною однорідністю аморфної фази, позбавленої кристалічних дефектів, таких як виділення надлишкової фази, сегрегаційні утворення і кордони зерен.

Сплав $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, пасивується навіть в такому концентрованому розчині, як 12 М розчин соляної кислоти при 60°C, взагалі майже не кородує. За корозійною стійкістю цей сплав перевершує навіть металевий тантал.

Аморфні метали часто називають матеріалами майбутнього, що обумовлено унікальністю їх властивостей, які не зустрічаються у звичайних кристалічних металів (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 - Властивості і основні області застосування аморфних металевих матеріалів

Склад сплаву	Властивості	Використання
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Висока міцність, висока в'язкість	Дріт, армуючі матеріали, пружини, ріжучий інструмент
$\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	Висока корозійна стійкість	Електродні матеріали, фільтри для роботи в розчинах кислот, морській воді, стічних водах
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$	Висока магнітна індукція насичення, низькі втрати	Сердечники трансформаторів, перетворювачі, дроселі
$\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Високе магнітне проникнення, низька коерцитивна сила	Магнітні головки і екрани, магнітometri, сигнальні пристрої
$\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	Постійність модулів пружності і температурного коефіцієнту лінійного розширення	Інварні та елінварні матеріали

Широкому поширенню аморфних металів перешкоджають висока собівартість, порівняно низька термічна стійкість, а також малі розміри одержуваних стрічок, дроту, гранул. Крім того, застосування аморфних сплавів в конструкціях обмежене через їх низьку зварюваність.

1.4.5 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ СПЛАВІВ

Розрізняють два шляхи формування наноструктур. Перший з них отримав назву "зверху-вниз". Він являє собою руйнування великих частинок і зерен на більш дрібні структурні складові. Він має місце при руйнуванні вже існуючої структури на більш дрібні елементи і реалізується в процесах механічного подрібнення, інтенсивної пластичної деформації та ін. Другий отримав назву "знизу-вгору". Він являє собою збирання окремих атомів в більшій утворення. Цей механізм реалізується в процесах, пов'язаних із зародженням і зростанням нової фази. До цього механізму відносяться методи випаровування-конденсації, окислювально-відновні процеси, а також наноструктурування при кристалізації аморфних сплавів.

Нанокластери і нанокристалічні структури можуть бути отримані при кристалізації аморфних сплавів. Наноструктури формуються або за рахунок утворення зародків нанокристалів з подальшим їх зростанням, або завдяки розпаду термічно нестабільної аморфної системи.

Для отримання нанокристалічної структури аморфні сплави піддаються температурному відпалу. Для створення нанокристалічної структури відпал повинен проходити так, щоб виникло найбільше число центрів кристалізації, а швидкість збільшення розмірів нанокластерів повинна бути низькою. Цього можна досягти попередньою прокаткою перед відпалом. Для аморфного сплаву Fe-Cu-Nb-Si-B така технологія дозволяє отримати розмір кристалітів до 4...5 нм. Зменшення розмірів нанокристалітів внаслідок попередньої деформаційної обробки обумовлено утворенням в аморфній матриці додаткових центрів кристалізації.

Найбільш щільно організовані наноструктури виходять з найбільш дрібнодисперсних кластерів. Так, наноструктура на основі нітриду титану була отримана пресуванням нанокластерів 8...25 нм з наступним спіканням. Для збереження малого розміру нанокристалітів в наноструктурах необхідні низькі температури спікання і легуючі добавки, що перешкоджають росту кристалів. Прикладом служать нанокристалічні тверді сплави WC-Co, які представляють собою

нанокластери карбіду вольфраму (50 нм), розчинені в матриці кобальту.

Порошок з нанокластерів карбіду вольфраму використовується для виготовлення високоякісних металообробних інструментів, наприклад, свердел або мікросвердел для обробки друкованих плат, де знос свердла вдає із себе проблему.

Для збереження нанокристалічної структури доцільно мінімізувати тривалість термічної обробки. Це може бути досягнуто при використанні лазерних імпульсів наносекундного діапазону і малої тривалості перебування матеріалу при високих температурах.

Лазерна обробка серією короткочасних імпульсів аморфно-нанокристалічного металевого сплаву, що містить 83,7% Co + 3,7% Fe + 3,2% Cr + 9,4% Si (мас.%) дозволила в 2...3 рази підвищити пластичність при збереженні високого значення мікротвердості.

ГЛАВА 2 НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ

2.1 ТЕХНОЛОГІЇ НАНЕСЕННЯ НАНОПЛІВОК ТА НАНОПОКРИТТЯ

Синтез наноструктур на поверхні твердофазних тіл (матриць) зазвичай здійснюють наступними методами:

- молекулярно-променевою епітаксією;
- хімічним або фізичним осадженням з газової фази;
- технологією плівок Ленгмюра-Блоджетт;
- молекулярним нашаруванням.

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) забезпечує вирощування надтонких плівок осадженням молекулярного або атомного пучка випаровуємої в глибокому вакуумі речовини при зіткненні її частинок з поверхнею підкладки, нагрітої до необхідної температури. Товщина утвореної плівки при обраній температурі і концентрації випаровуємої речовини визначається часом пропускання реагенту. Для припинення процесу вирощування плівки на шляху пучка, який випаровується, встановлюють механічну заслінку. По суті МПЕ є відомий метод отримання тонких плівок в процесах вакуумного випаровування, але тільки реалізований в умовах дуже глибокого вакууму.

Методом МПЕ були синтезовані структури з моношарів арсеніду галію і алюмінію для виробів електронної промисловості.

Тонкі плівки можуть бути отримані на основі CVD і PVD процесів (хімічного парофазного осадження або фізичного парофазного осадження), коли після термічного або іонного випаровування відбувається осадження речовини на підкладку. При осадженні компонентів плазми товщина плівки і розміри складових її нанокластерів регулюються зміною тиску газу і параметрів розряду. Так, широко відомі і необхідні в практиці плівки нітриду і карбіду титану одержують шляхом іоноплазменого осадження, що призводить до формування нанокристалічної структури плівок. Магнетронне розпилення дозволяє знизити температуру підкладки на кілька сотень градусів.

Перевагою технології магнетронного розпилення є незначний нагрів підкладки до 50...250°C. Це дозволяє осаджувати покриття

практично на будь-які матеріали. Крім того, дана технологія дозволяє наносити тверді й надтверді наноструктурні покриття з різним рівнем пружно-пластичних характеристик. Твердість покриття системи Ti-Si-B-N при магнетронному розпиленні зростає з 20 до 40 ГПа.

Плівки Ленгмюра-Блоджетт формуються за допомогою ПАР на поверхні рідини, зазвичай води. У шар ПАР можуть вводитися нанокластери, молекули і комплекси металів, після чого відбувається їх перенесення на тверду підкладку. Даний метод дозволяє отримувати надрешітки і nanoшари молекул і нанокластерів із заданим порядком чергування шарів.

Метод молекулярного нашарування полягає в організації наноплівки методами хімічної збірки шарів речовини шляхом просторового і тимчасового поділу елементарних актів хемосорбції на поверхні підкладки, наприклад SiO_2 або Al_2O_3 . Спочатку поверхня підкладки модифікується, наприклад, групами OH або O, а потім проводиться реакція хемосорбції за участю комплексів металів.

Азотування і гідрування, а також обробка атомами бору та / або титану поверхні твердих тіл давно служить методом створення міцних тонких плівок на поверхні металів, наприклад заліза, що знаходить численні застосування в практиці.

Інженерія поверхні є одним з найбільш перспективних і бурхливо розвинених напрямків сучасного матеріалознавства, обслуговуючим різні галузі науки і техніки - фізику, хімію, медицину, машинобудування, металургію і так далі. В даний час розвивається нова галузь трибології - нанотрибологія, що об'єднала експериментальне і теоретичне вивчення тертя, зносу, мастила, хімічної активності і трибоелектромагнетизму поверхні на наноструктурному рівні. Подібний комплексний підхід корисний для вирішення важливого завдання сучасного матеріалознавства - створення наноструктурованих металевих матеріалів, поверхня яких має одночасно мастильні та антикорозійні властивості.

Першими покриттями, освоєними в промислових масштабах, були карбід і нітрид титану. До середини 1980-х рр. з'явилися покриття на основі Ti (C,N), до початку 1990-х рр. - вуглецеві плівки, а до середини 1990-х рр. - алмазні і багатшарові покриття. Багатокомпонентні наноструктурні покриття володіють високими фізико-механічними властивостями. До наноматеріалів відносяться плівки з розміром зерен менше 20 нм.

У наноструктурних матеріалах істотну роль відіграють поверхні границь зерен внаслідок значного збільшення їх об'ємної частки. Це призводить до нових фізичних явищ і унікальним властивостям, притаманним наномасштабу. Роботи в області отримання надтвердих ($H \geq 40$ ГПа) і ультратвердих ($H \geq 70$ ГПа) наноструктурних тонких плівок показали, що твердість матеріалу може практично досягати твердості природного алмазу за умови отримання матеріалу, що складається з декількох фазових компонентів з розміром зерен до 5 нм і міцними енергіями зв'язку на їхніх границях.

Сухий знос плівок на порядок перевершує зносостійкість швидкорізальних сталей і в 2...3 рази вище використовуваних в промисловості покриттів з нітриду титану.

Ультратверді трьох- і чотирьохкомпонентні тонкоплівкові композиції типу Ti-B-N, Ti-Si-B, Ti-B-C-N, Ti-Al-Si-N крім високої твердості і зносостійкості характеризуються високим опором корозії.

Тонкі багатокомпонентні плівки наносяться або за рахунок використання реактивного середовища, або різними методами фізичного розпилення і осадження.

Формування в поверхневих шарах конструкційних і інструментальних матеріалів наноструктурних плівок підвищує статичну і втомну міцність деталей.

Особливий інтерес викликають функціонально-градієнтні покриття, що складаються з внутрішнього твердого шару, що забезпечує низький тиск на поверхню з боку пари, що третється, стійкість до стирання і подряпин, і зовнішнього самозмашувального шару, що забезпечує низький коефіцієнт тертя. Самозмашуючі покриття знайшли широке застосування в вузлах тертя різних космічних апаратів. Однак низька стійкість до окислення на повітрі обмежує застосування таких матеріалів, як MoS_2 і MoSe_2 , для ріжучого і обробного інструменту. Для підвищення корозійної стійкості рекомендують використовувати осадження твердих багатозфазних покриттів з низьким коефіцієнтом тертя на основі дибориду титану TiB_2 і дисульфиду молібдену MoS_2 . Такі покриття мають твердість 20 ГПа і коефіцієнт тертя 0,05.

Частіше за інших полімерів для зносостійких покриттів використовуються поліуретани, пентапласт, політетрафторетилен, поліаміди, епоксидні композиції.

Добре протистоять абразивного зносу, наприклад, труби, покриті зсередини поліуретаном.

Покриття на основі ненаповнених поліуретанових еластомерів по стійкості до абразивної ерозії перевершують ряд марок нержавіючих сталей.

Одним з перспективних зносостійких матеріалів є полівінілденфторід (ПВДФ). Він застосовується як в якості покриттів і футеровок елементів насосних агрегатів, так і для виготовлення насосів для перекачування агресивних середовищ.

Одним з раціональних способів підвищення зносостійкості покриттів є модифікування полімерних композицій неорганічними і мінеральними наповнювачами, наприклад дисульфідом молібдену, тальком, аморфним бором, корундом, оксидом цинку, карбідом кремнію і ін.

Зниженню зносу покриттів сприяє наповнення полімерних композицій скловолокном, графітом, цементом, азбестом, маршаллітом, що підвищують міцність, теплостійкість і інші характеристики полімерів.

Перспективно використання полімерного зносостійкого покриття на основі епоксидної смоли і шламів - відходів підприємств чорної металургії з вмістом загального заліза більше 60%. Використання шламів розширює сировинну базу, здешевлює вартість покриття і підвищує його фізико-механічні властивості в умовах впливу корозійно-ерозійних середовищ.

2.2 БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРНИХ ПОКРИТТІВ

Наноструктурні покриття володіють комплексом унікальних характеристик, обумовлених особливостями їх структури, високою об'ємною часткою границь розділу окремих зерен, відсутністю внутрішньозеренних дислокацій, присутністю міжкристалічних аморфних прошарків. Ці особливості дозволили забезпечити рекордні значення фізико-хімічних, механічних і трибологічних властивостей.

Термічне напилення наноструктурних покриттів є перспективний підхід, що дозволяє використовувати незвичайні механічні та фізичні властивості наноструктурних матеріалів

(міцність, ударну в'язкість і корозійну стійкість). Число атомів на границі нанорозмірного кристалічного зерна порівняно з числом атомів всередині самого зерна. Через збільшення питомої площі границі кількість домішок на одиницю площі границі зменшується в порівнянні з грубозернистим матеріалом того ж складу при тій же об'ємній концентрації домішок. Чистіша поверхня зерен забезпечує більш однорідну корозійну морфологію і більш високу корозійну стійкість уздовж границь в порівнянні з грубозернистим кристалічним матеріалом.

Дослідження показали, що у наноструктурних покриттів з розміром зерен менше 100 нм відбувається різке поліпшення фізичних характеристик. Нанорозмірні кристалічні зерна не тільки володіють високою термічною стабільністю, але і ефективно гальмують рух дислокацій, що надає покриттям надвисоку міцність і високу ударну в'язкість. Крім того, важливою перевагою покриттів з нанорозмірною зернистою структурою є зменшення залишкових напружень, що дозволяє створити значно більш товсті покриття (в окремих випадках їх товщина в чотири рази більше, ніж у покриттів зі звичайних матеріалів). Термічне напилення при використанні високошвидкісних кисневмісних струменів дозволило отримати різноманітні наноструктурні покриття (нікель, суперсплави Ni і нержавіючі сталі), які мають значно більшу мікротвердість, ніж покриття зі звичайних матеріалів, збільшення може становити до 60%.

Потенційні застосування розглянутих методів включають широкий спектр технологій - від термозахистних покриттів лопаток газових турбін до зносостійких деталей обертання.

За американськими даними, прибуток від впровадження наноструктурних покриттів в промисловість США може скласти кілька мільярдів доларів на рік. Розвиток цієї технології напевно торкнеться таких великих і важливих галузей, як аерокосмічна промисловість (фірма Boeing Corporation), виробництво реактивних двигунів (фірма General Electric) і автомобільна промисловість (фірма Ford).

Нанесення на внутрішні порожнини сопел рідинних ракетних двигунів (РРД) покриттів з низькою теплопровідністю покращує їх експлуатаційні характеристики.

Система "тугоплавке покриття-підкладка" є багаторівневою. При сполученні покриття з підкладкою відмінність їх пружних

характеристик і коефіцієнта термічного розширення може призводити в процесі циклічного навантаження до розвитку сітки тріщин в покриттях. Процесом можна керувати, якщо придушити утворення тріщин нормального відриву та ініціювати розвиток тріщин зсуву по зв'язаним напрямкам максимальних дотичних напружень, то несуча здатність конструкції в зовнішньому полі не знижується. За даними В.Є.Паніна з співробітниками (Томський університет), цього можна досягти за таких умов:

- тугоплавке покриття повинне мати нанокристалічну структуру і високу адгезію до підкладки;
- товщина покриття не повинна перевищувати певну критичну величину, щоб характер розподілу напружень на інтерфейсі справляв визначальний вплив на розвиток тріщин зсуву в покритті;
- на інтерфейсі "покриття-підкладка" має бути створено розподіл напружень типу "шахівниці";
- під інтерфейсом теплозахисного покриття повинен бути сформований наноструктурований підшар з високою релаксаційною здатністю і розгалуженою поверхнею сполучення з підкладкою.

Ефективним способом спрямованої зміни структури і складу покриттів може служити бомбардування пучками іонів високої енергії, яка синтезує покриття із змінним по глибині структурно-фазовим складом.

Осадження покриттів проводилося на установці вакуумного напылення типу "Квант" за допомогою магнетрона з мішенню зі сплаву Ti-Al або Si-Al, що працює від імпульсів біполярного джерела живлення. Покриття на основі SiAlN і TiAlN отримували в реактивній середовищі суміші газів аргону і азоту. В якості підкладок застосовувалися зразки з листової міді.

Наноструктурування поверхневого шару підкладок проводилося шляхом:

- 1) бомбардування іонами міді за допомогою вакуумно-дугового іонного джерела, вбудованого в робочу камеру установки напылення;
- 2) ультразвукової ударної обробки з частотою і амплітудою коливання бойків інструменту відповідно 27 кГц і 20 мкм і статичною силою притиску інструменту до поверхні зразка 100 Н. В результаті відбувається сильна фрагментація зерен поверхневого шару, які розбиваються на блоки розміром 50...200 нм з кутом розорієнтировки до 10...15°.

Проведення випробувань дворівневої системи "тугоплавке покриття - металева підкладка" в умовах термоциклівання в інтервалі температур 20...1000°C зі швидкістю нагріву - охолодження 20 град/с показало, що стійкість покриттів визначається розподілом напружень на інтерфейсі. Покриття з SiAlN при дещо меншій твердості володіють вищою термоциклічною стійкістю.

Наноструктурування поверхневого шару методом іонного бомбардування підвищує термоциклічну стійкість тонкого (2 мкм) покриття в 1,5...2 рази.

Наноструктурування поверхневого шару може також підвищувати міцність від втоми конструкційних сталей. Найбільш ефективним способом зміни стану поверхневого шару є його наноструктурування методами іонної імплантації іонами Al^{3+} і N^{+} і ультразвукового кування. Товщина наноструктурованого шару становить 5...8 мкм. При імплантації іонів Al^{3+} і N^{+} мікротвердість сталі 1X15H4AM3-Ш зростає з 4,4 ГПа до 5,6 ГПа і 4,8 ГПа відповідно. При ультразвуковій обробці сталі 1X15H4AM3-Ш мікротвердість поверхневого шару підвищується до 5,2 ГПа, а сталі 30XГСН2А з 4,0 до 5,1 ГПа. Механічні властивості при розтягуванні зразків досліджуваних матеріалів з наноструктурованим поверхневим шаром наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Механічні властивості сталі 1X15H4AM3-Ш з наноструктурованим поверхневим шаром

Обробка	Межа пружності, σ_0	Межа текучості, $\sigma_{0,2}$	Межа міцності, σ_b	Залишкове подовження, %
	МПа			
Стандартна (СТ)	300	350	1530	18
СТ + іонна імплантація AlB	300	400	1410	20
СТ + іонна імплантація азотом	420	450	1430	21
СТ + УФО	470	555	1520	17

Аналіз наведених даних показує, що формування наноструктурованого поверхневого шару надає найбільш значний вплив на межу пружності σ_0 і межу плинності $\sigma_{0,2}$ досліджуваних матеріалів.

В умовах циклічного навантаження формування таких наноструктурованих шарів позитивно позначається на втомних характеристиках досліджуваних матеріалів. Втомна міцність сталі 1X15N4AM3-III при імплантації іонів AlB^+ підвищується з 700 МПа до 880 МПа на базі 10^6 циклів.

Наноструктурована поверхня шару пригнічує розвиток пластичної деформації на мезорівні і підвищує напругу зародження і розвитку тріщин в поверхневих шарах високоміцних сталей.

Захисні покриття для металообробного інструменту повинні володіти поєднанням високої твердості і зносостійкості з високою термічною стабільністю і жаростійкістю. В роботі MICIS застосовували наноструктурні покриття на основі Me-N (метали: Ti, Cr, Al; неметали: Si, B, C), які осаджували шляхом магнетронного розпилення багатозфазних мішеней в аргоні і газових сумішах аргону з азотом.

Встановлено, що покриття оптимального складу зберігають твердість 30...40 ГПа, адгезійну міцність 40...50 Н після вакуумного відпалу при 600...1000°C. Покриття продемонстрували стабільний коефіцієнт тертя на рівні 0,75...0,85 і порівняно низьку швидкість зношування в парі з окисдною керамікою при температурах 20...700 °C.

2.3 НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ МАШИНОБУДУВАННЯ

Наноструктурні покриття широко застосовуються у виробках машинобудування. Завдяки високій твердості і зносостійкості в поєднанні з теплостійкістю їх застосовують для ріжучих інструментів і деталей вузлів тертя. Багатозарові наноструктурні покриття Ti-B-C/Ti-Cr-C-N поєднують високу зносостійкість з корозійною стійкістю. Їх виробництво освоєно в промислових масштабах.

Працездатність конструкцій обмежується зношуванням поверхні товщиною в кілька десятків міліметра. В цьому випадку

економічно вигідним є відновлення зношених поверхонь нанесенням покриттів газотермічним способом. Зносостійкі покриття, зміцнені нанорозмірними фазами, мають ряд переваг. Вони забезпечують в 20 разів менший знос контртіла в порівнянні з покриттями, зміцненими мікророзмірними фазами. Мінімальний знос матеріалу покриття при відстанях між зміцнюючими фазами покриттів був меншим, ніж розмір зношуючих покриття частинок. Коефіцієнт тертя керметних покриттів з нанорозмірними фазами WC на 20% менше, ніж у покриттів, зміцнених мікророзмірними фазами WC.

Наноструктуровані карбідні, нітрідні, боридні, хромалмазні покриття товщиною близько 1 мкм успішно використовують в якості зносостійких шарів на металорізальному інструменті, штампах, фільсах і ін. В ряді випадків це збільшує стійкість інструменту в десятки разів.

Додаткові можливості укладені в методах модифікації поверхні шляхом створення багатошарових покриттів із шарами нанометрової товщини. Як приклад на рисунку 2.1 показано співвідношення між зносостійкістю немодифікованої швидкорізальної сталі і сталі, покритою одношаровою і багатошаровою карбідонітрідними плівками. Зносостійкість фрези визначалася за часом її нормальної роботи до перезаточки. Найбільш часто зносостійкість визначається як відношення часу роботи, втрати маси в грамах або в $\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$, або величини лінійного зносу, мм або мм/год еталонного виробу до аналогічних показників поліпшеного виробу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 - Зносостійкість фрези

Показник	Характеристика фрези		
	без покриття	покриття TiCN	покриття TiAl/YN/VN
Зносостійкість	1,0	7,6	20,1

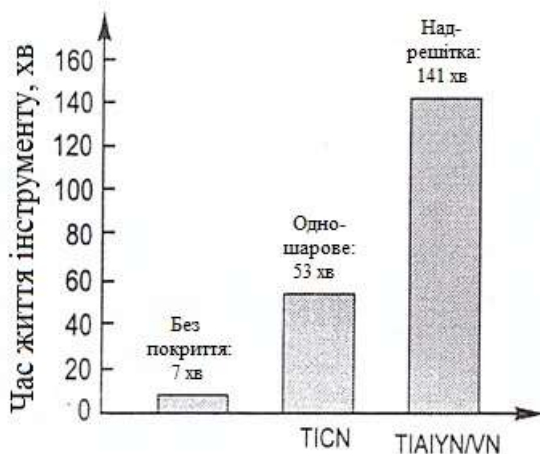


Рисунок 2.1 - Збільшення стійкості фрези шляхом нанесення надтвердих покриттів

Велику роль у виробництві твердотільної електроніки грають шари і плівки, отримані методами молекулярно-променевої епітаксії. При епітаксимальному зростанні кристалографічні особливості плівки повторюють ті, які має підкладка (якщо різниця в постійних решітках матеріалу плівки і субстрату не перевищує кілька відсотків.).

Епітаксимальне зростання можливе не тільки з газової, але і з рідкої і твердої фаз. Воно дозволяє вирощувати плівки товщиною від кількох атомних шарів до одиниць мікрометрів, багатошарові структури і гетероструктури (Ga-Al-As/Ga-As-In-Ga-As-In-P) з квантовими точками і ін., що використовуються в дизайні НВЧ і оптоелектронних приладів, лазерів, сенсорів і т.п.

За хімічним складом наноструктуровані покриття можуть бути металевими, керамічними, полімерними, металокераміко-полімерними.

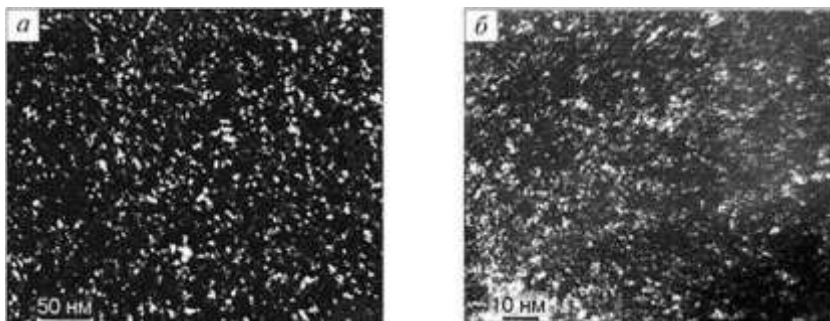
За функціональними характеристиками розрізняють зносостійкі, антифрикційні, корозійностійкі, жаростійкі покриття.

Зносостійкі покриття. Для опору абразивному і адгезійному зношуванню покриття повинні володіти високою твердістю H . Крім того, вони повинні мати низький модуль пружності E і високе пружне

відновлення W , що особливо важливо в умовах ударних абразивних впливів. Для оцінки зносостійкості може використовуватися співвідношення H/E , що характеризує стійкість матеріалу до пружної деформації руйнування. Покриття повинні володіти високим опором пластичній деформації.

Широке поширення отримали покриття з нітриду титану TiN . Для формування наноструктурного стану в систему $Ti-N$ вводять додаткові елементи, наприклад, кремній і / або бор. В результаті розмір кристалітів зменшується з сотень до одиниць нанометрів. Такий ефект пов'язаний з тим, що при осадженні покриттів $Ti-Si-N$ і $TiB-N$ формуються кристалічні фази на основі TiN , TiB_2 або TiB , мають обмежену розчинність третього елемента (Si , B або N). Відбувається сегрегація цих елементів по межах кристалітів, гальмування процесу рекристалізації і формування аморфної фази.

На рисунку 2.2 наведені деякі темнопільні зображення нанокompatитних плівок TiB_2 і TiB_2-TiN , з яких наочно виявляється наявність нанокристалічної структури - розмір кристалітів становить в основному менш 5...15 нм, причому особливо дрібні зерна характерні для плівок TiB_2-TiN , отриманих розпиленням з мішеней еквімолярного складу, мають найменшу товщину.



a - плівка TiB_2 ; *б* - плівка TiB_2-TiN

Рисунок 2.2 - Темнопільні електронно-мікроскопічні знімки

Наноструктурні покриття $Ti-Si-N$ мають високу твердість 30...45 ГПа і досить низький модуль пружності 200...250 ГПа (рис.2.3). Механічні властивості їх в більшості випадків в значній мірі

залежать від вмісту кремнію і при 51 ат. % досягають максимальних значень. Покриття Ti-Si-N характеризуються високим опором абразивному зношуванню. Максимальна твердість досягається за рахунок формування структури, що складається з нанокристалів твердої фази, розділених тонкими прошарками аморфної фази.

Наноструктурні покриття Ti-B-N характеризуються високою твердістю 30...55 ГПа, стійкістю до ударних впливів і абразивного зносу.

Надвисоку твердість (близько 70 ГПа) мають покриття складу Ti-Si-B-N. Особливо хороші результати це покриття показало при випробуваннях ріжучого інструменту.

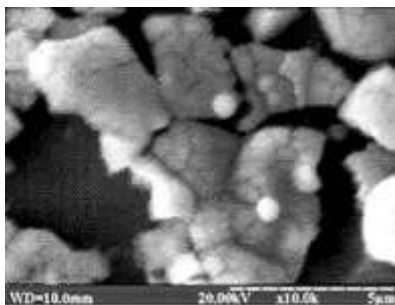


Рисунок 2.3 - Зображення ділянки поверхні зразка з надтвердим нанокompозитним покриттям з Ti-Si-N отримане за допомогою растрової електронної мікроскопії

Добавка алюмінію в боронітрідне покриття сприяє отриманню ультрадрібнозернистої структури. Покриття Ti-Al-B-N містять кристаліти розміром 0,3...0,8 нм. Такі покриття перевершують за зносостійкістю покриття Ti-B-N синтезовані шляхом електроннопроменевого випаровування.

Введення вуглецю в покриття Ti-B-C-N і Ti-Si-C-N сприяє зниженню коефіцієнта тертя до значень 0,2...0,3, що пояснюється позитивним впливом вуглецю, що грає роль твердого змащення.

Антифрикційні покриття. Для деталей космічних апаратів використовують наноструктурні покриття типу "хамелеон". У процесі тертя хімічний склад трібологічних шарів на поверхні покриттів змінюється в залежності від складу і температури навколишнього середовища, тому покриття і отримали таку назву. Тверді фази WC,

TiC, Al_2O_3 забезпечують високу зносостійкість, а змащувальні фази (C, WS_2 , BN й ін.) знижують коефіцієнт тертя в контактній парі.

Найбільш часто в нанокompозитах, як і в шаруватих покриттях, в якості мастильної фази використовується дисульфід молібдену MoS_2 . Відомі покриття Ti- MoS_2 , TiN- MoS_2 , Ti-Si-N- MoS_2 , TiB_2 - MoS_2 і ін.

Селеніди вольфраму характеризуються стабільно низьким коефіцієнтом тертя і високою стійкістю до окислення при підвищеній вологості повітря.

Двошарові покриття WSe_x/TiC , $WSe_x/TiC-N$ і $WSe_x/Ti-Si-N$, в яких верхні шари складаються з нанокристалічних фаз WSe_x і W_3O , включених в аморфну матрицю WSe_x , характеризуються стабільно низьким коефіцієнтом тертя як на повітрі (0,015...0,05) так і в воді (0,06...0,07).

Корозійностійкі і жаростійкі покриття. Корозійна стійкість покриттів визначається їх хімічним складом, структурою і в меншому ступені залежить від розмірів кристалітів.

Дослідження показали, що у наноструктурних покриттів з розміром зерен менше 100 нм відбувається різке поліпшення хімічних властивостей. Число атомів на границях нанорозмірного кристалічного зерна в наноструктурному покритті можна порівняти з кількістю атомів всередині самого зерна. Через збільшення питомої площі границь кількість домішок на одиницю площі границі в нанокристалічному покритті зменшується в порівнянні з мікрокристалічним матеріалом того ж складу при тій же об'ємній концентрації домішок. Чистіша поверхня зерен забезпечує більш однорідну корозійну морфологію і більш високу корозійну стійкість вздовж границі нанокристалічного покриття в порівнянні з мікрокристалічним.

Покриття Ti-Cr-B-N характеризуються більш високими позитивними значеннями потенціалу вільної корозії і швидкістю корозії, в 4 рази меншою, ніж в покриттях Ti-B-N. При збільшенні вмісту хрому в покриттях Ti-Cr-B-N корозійна стійкість збільшується.

Перспективним корозійностійким матеріалом є диборид хрому. Покриття на основі CrB_2 володіють високим опором зносу в умовах впливу корозійних середовищ. Наноструктурні покриття в системі Cr-B-N складаються з кристалітів CrB_2 і аморфних областей

на основі нітриду бору, мають високу корозійну стійкість в поєднанні зі зносостійкістю.

Термічна стабільність і жаростійкість визначають довговічність покриттів, що працюють при високих температурах.

На відміну від мікрокристалічних покриттів, твердість наноструктурних не знижується аж до 1000°C . При цьому в діапазоні температур від 20 до 1000°C покриття мають стабільну структуру з середнім розміром кристалітів $2\ldots 5$ нм. Аморфні межзеренні прошарки перешкоджають процесу їх рекристалізації. Високотемпературний відпал ($800\ldots 900^{\circ}\text{C}$) покриттів Al-Ti-Si-N і W-Si-N сприяє збільшенню їх твердості.

Твердість покриттів Ti-B-N і Ti-Cr-B-N при нагріванні до 1000°C зберігається на рівні $25\ldots 30$ ГПа.

Жаростійкість покриттів зростає при введенні в їх склад елементів, що утворюють на поверхні захисні оксидні шари (Al , Cr , Si).

Дослідження стійкості наноструктур при високотемпературному відпуску плівок Ti-Si-N і Ti-Al-Si-N показало, що температура рекристалізації збільшується з 850°C при розмірі нанокристалів $d \geq 5$ нм до 1150°C при $d \leq 3$ нм, що пов'язує зі стабілізацією границь розділу в результаті сегрегації. Плівки Ti-Si-N також володіють підвищеною стійкістю до високотемпературного окислення в порівнянні з TiC і TiN . Відомо позитивний вплив Al на стійкість покриттів до високотемпературного окислення. При низьких температурах відпуску завдяки присутності алюмінію кисень розчиняється в ГЦК решітці $(\text{TiAl})_{1-x}(\text{C}, \text{N})_x$. При більш високих температурах Al дифундує до поверхні покриття, що призводить до утворення захисного шару Al_2O_3 , котрий перешкоджає подальшому окисленню.

Структура нанопокриттів Al-Ti-B-N складається з кристалічних і аморфних ділянок розміром в декілька ангстрем. ПЕМ ВР-фотографії дозволяють ідентифікувати окремі фази нанокристалічних розмірів в складі аналізованих покриттів.

Порівняльні дані по корозійно-електрохімічній поведінці компактних матеріалів і аналогічних за складом тонких плівок із середнім розміром кристалітів $2\ldots 5$ нм вказують на істотне зниження швидкості корозії плівок (до ≈ 1000 раз), що пов'язано з їх наноструктурним станом. Крім того, корозія плівок на основі

TiC-Fe-S-Mo має яскраво виражений селективний характер. Переважне розчинення менш стійкого компонента, перш за все заліза, призводило до збагачення поверхні кремнієм і утворення захисної плівки SiO_2 . До загальних рекомендацій можна віднести збільшення товщини покриттів, зменшення шорсткості поверхні, отримання щільної структури з відсутністю пір і мікроотворів.

Перспективним корозійностійким матеріалом є диборід хрому. Покриття на основі CrB_2 володіють високим опором зносу в умовах впливу корозійних середовищ. Наноструктурні покриття в системі Cr-B-N , що складаються з кристалітів CrB_2 і аморфних областей на основі нітриду бору, мають високу корозійну стійкість в поєднанні зі зносостійкістю.

2.4 КОМПОЗИТНІ НАНОСТРУКТУРНІ ПОЛІМЕРНІ ПОКРИТТЯ

Твердофазними механохімічними методами отримані нові матеріали: метал-фторполімерні і метал-кераміка- фторполімерні композити, що володіють високою електропровідністю, стійкістю до електроерозії, низьким коефіцієнтом тертя і стійкістю до механічного впливу тертя. При механохімічній обробці сумішей порошків незмішуваних металів - вольфраму і міді з добавкою політетрафторетилену (до 1мас.%) виявлено утворення композитних частинок розміром 30...60 нм. Добавки політетрафторетилену покращують пресування матеріалу, збільшуючи щільність спресованих заготовок. Коефіцієнт тертя композитного покриття W-Cu-ПТФЕ близький до коефіцієнта тертя масивного фторопласта. Механічна обробка в присутності політетрафторетилену композитів WC-Cu, TiB_2 -Cu і $(\text{TiB}_2\text{-Si})$ - W, керамічні частинки в яких отримані твердофазними реакціями, дозволяє отримувати ерозиційностійкі матеріали з низьким коефіцієнтом тертя.

Таким методом можна отримувати струмопровідні покриття (Cu + ПТФЕ) з низьким коефіцієнтом сухого тертя. Їх використовують в різних системах змінного струмознімання, наприклад, в тролейбусних струмознімальних вставках з мідь-полімерним покриттям.

Ефективним способом підвищення фізико-механічних характеристик покриттів на основі надвисокомолекулярного поліетилена НВМПЕ (СВМПЕ) є використання в якості наповнювача ультрадисперсних порошоків Al_2O_3 і ZrO_2 , отриманих методом плазмохімічного синтезу, а також вуглецевого нановолокна. Модифікування НВМПЕ ультрадисперсними порошками оксидів алюмінію і цирконію, які пройшли попередню обробку методами порошкової металургії, забезпечує підвищення в кілька разів адгезійної міцності, зносостійкості, виключає термоусадку.

Невеликі добавки (в кількості 0,25...0,5мас.%) нанодисперсних порошоків металів в комбінований наповнювач для шинних гум на основі каучуків загального призначення покращує їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості: умовну міцність, опір роздиранню і міцність зв'язку гуми з металокордом. Нанокристалічні порошки металів отримують шляхом випаровування-конденсації, що включає розплавлення і випаровування металу, конденсації пари в середовищі інертного газу і накопичення утворюваного порошку в холодній частині апарату.

2.5 НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ МЕДИЦИНИ

Розробка і синтез наноструктурних тонких плівок для біомедицини є однією з пріоритетних задач. До найбільш перспективних виробів, в першу чергу, відносяться бактеріостатичні імпланти з покриттями (зонди, катетери, дренажні трубки), медичні інструменти з бактеріостатичними покриттями, медичні контактні лінзи, полімерні медичні вироби з покриттями (зонди для харчування, штучного дихання, діагностики і т. д.). Біоматеріали повинні володіти хорошими фізичними, хімічними і біологічними властивостями: високою адгезією покриття до підкладки, високими механічними характеристиками, пружністю, хімічною стійкістю, антибактеріальною активністю, біосумісністю і відсутністю токсичності. Біоматеріали, катетери, імплантанти і інш. не повинні надавати токсичного впливу на навколишні клітини і викликати відторгнення або алергічну реакцію. Поверхня імплантованих матеріалів повинна забезпечувати хорошу адгезію з клітинами, забезпечуючи міцне зчеплення імплантату і живих тканин. При цьому властивості біоматеріалів не повинні змінюватися в процесі їх стерилізації будь-яким з відомих методів (хімічна, ультрафіолетова або радіаційна стерилізація).

Нові вуглецеві плівкові матеріали є дифузійним бар'єром для біологічних середовищ; мають високу адгезію до матеріалу основи і забезпечують стійкість основи (металів, сплавів) до агресивних біологічних середовищ.

Вуглецеві плівки є перспективними матеріалами для медицини. З них можуть бути виготовлені зонди для штучного харчування і дихання, урологічні катетери, дренажні трубки для тривалої служби всередині людського тіла, штучні органи і їх компоненти та ін. Вуглецеві плівки можуть бути або однофазними (алмаз, графіт, карбін, фулерен), або багатфазними, а також одношаровими і багатшаровими. Взаємодія покриття з навколишнім біосередовищем залежить від характеристик поверхні, таких як хімічний склад, структура і полярність плівки. Варіюючи методи і умови формування вуглецевмістних плівок, можна в широких межах змінювати властивості поверхні виробів.

2.6 НАДТВЕРДІ ПОКРИТТЯ З НАНОКОМПОЗИТАМИ

Надтверді наноконпозиційні покриття мають великі потенційні можливості для поліпшення характеристик різних робочих поверхонь (наприклад, в ріжучому інструменті) і є бурхливо розвиваючоюся областю інженерії поверхні. Зазвичай надтвердими вважаються матеріали, що мають мікротвердість в діапазоні між 40 і 80 ГПа. Більшість наноструктурних покриттів різного призначення мають мікротвердість ближче до нижньої межі, в інтервалі 35...40 ГПа. Покриття з твердістю вище 80 ГПа класифікуються як ультратверді.

Наноструктурні покриття не є просто полікристалічними покриттями зі зменшеним розміром зерен. Властивості наноструктурних покриттів радикально відрізняються від властивостей мікрокристалічних покриттів такого ж складу. Межзеренні і міжфазні границі кристалічної структури є двовимірними (або плоскими) дефектами цієї структури з високою щільністю меж. Саме висока щільність границь трансформує мікрокристалічну структуру в новий тип структури - наноструктуру. Наноструктурні покриття, на противагу грубозернистим полікристалічним, які мають середній розмір зерен більше 1мкм, можуть бути визначені як покриття, що мають більш високу щільність границь. Щоб отримати наноструктурний стан, розмірність структурних елементів (тобто середній діаметр зерен, товщина шарів і т.п.) повинні знаходитися в наномасштабному діапазоні (менше 100 нм).

Міжфазні границі є природними елементами структури в багатофазних наноконпозиційних покриттях. Нанокристалічні структури можуть бути представлені як суміш двох структурних компонентів: нанозерен з кристалічною решіткою і міжкристалічних границь. Ширина кордонів зерен в нанокристалічних матеріалах знаходиться зазвичай в межах від 0,5 до 1,2 нм. Середня атомна щільність границь нижче, ніж в атомній решітці. Атоми в межах, розташування яких варіюється від особливо щільного до розташування з широкими інтервалами між ними, обумовлюють широкі межі міжатомного простору. Середня щільність границь може становити 70...80% атомної щільності кристалічної решітки.

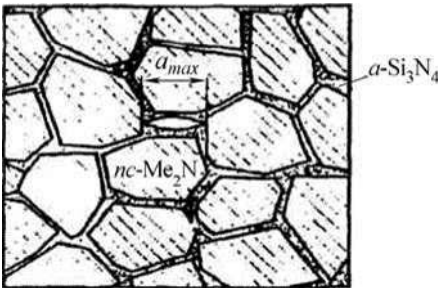
Властивості зерен відрізняються від властивостей границь, тому нанокристалічні покриття можна розглядати як двокомпонентні структури, тобто суміші нанокристалів і границь зерен. Зменшення розмірів зерна призводить до збільшення об'ємної частки атомів, розміщених на границях. Було виявлено, що об'ємна частка атомів в межах становить приблизно 87,5% для матеріалів з розміром зерен 2 нм, приблизно 50% - для зерен розміром 3 нм, приблизно 44% - для зерен розміром 5 нм, приблизно 30% - для зерен розміром 10 нм і тільки приблизно 10% - для зерен розміром 100 нм.

Зі зменшенням розміру зерен міжатомні відстані в нанозернах збільшуються і, як наслідок, щільність нанозерен зменшується. Було експериментально показано, що розширення кристалічної решітки здійснюється головним чином поблизу границь зерен.

Отже, головними особливостями наноструктурних покриттів можна вважати наступні:

- зерна / шари обмежуються розмірами 100 нм, у всякому разі в одному напрямку;
- істотна частина атомів зосереджена в міжфазних межах і потрійних зчленуваннях зерен.

Супертверді наноструктурні композиційні (або нанокомпозиційні) покриття можуть бути в загальному класифіковані по розмірності структурних елементів. Якщо структурний елемент складається з почергових шарів двох різних матеріалів в межах наномасштабних товщини, покриття називається нан шаровим. Якщо структурні елементи являють собою нанозерна різних фаз, покриття називається нанокристалічним композиційним покриттям. Загальним для обох типів є термін наноструктурне композиційне покриття (рис.2.4).



nc - нанокристалічне покриття;

a - аморфне покриття;

$a_{\max}$ - довжина нанотріщини

Рисунок 2.4. - Схема нанокристалічного композиційного покриття на прикладі нанозерен Me_2N упродовженних в тверду аморфну матрицю Si_3N_4

Є кілька підходів для пояснення ефекту надтвердих в наношарових композиційних покриттях, а саме: розподіл деформацій всередині наношарів; відмінність модуля пружності наношарів; невідповідність решіток наношарів і т.п. Наношарові композиційні покриття мають високу твердість, тому що поля напружень в наношарах, що чергуються, є бар'єрами для будь-якого руху дислокацій.

Наношарове композиційне покриття може бути нанесено будь-яким методом, при якому структура формується за допомогою вибудовування атома за атомом (atom-by-atom) з відносно низькою швидкістю нанесення. Для нанесення наношарових композиційних покриттів потрібно дуже складне устаткування, яке має низьку продуктивність. Наприклад, типова швидкість нарощування покриття становить ≈ 1 мкм/год, тому синтез наношарових композиційних покриттів - тривалий процес: нанесення декількох мікронів покриття займає кілька годин.

Більш зручними для практичного використання є аморфно-нанокристалічні композиційні покриття. Аморфно-нанокристалічне композиційне покриття (рис. 2.4) являє собою кристали нанорозмірів, впроваджені в аморфну матрицю, яка виглядає як границі зерен, на зразок феритної або цементитної сітки в сталях. Об'ємна частка нанозерен порівнянна з часткою границь.

Нанокристалічні композиційні покриття можуть бути класифіковані в такий спосіб:

- нанокристали твердих матеріалів, впроваджених в аморфну матрицю спочатку твердих матеріалів, таких як Si_3N_4 , AlN , алмазоподібний вуглець і ін.;
- нанокристали твердих матеріалів, введені в аморфну матрицю щодо м'яких металів, таких як Ni , Cu , V і ін.

Різниця між надтвердими нанокристалічними композиційними покриттями з твердою аморфною матрицею і аналогічними покриттями, але з м'якою матрицею полягає в тому, що перші є крихкими, а другі мають більш високу в'язкість.

Стандартне відношення Холла-Петч, застосоване до твердості, показує, що твердість полікристалічного матеріалу збільшується, коли зменшується діаметр зерен:

$$H = H_0 + k/d^{1/2}, \quad (2.1)$$

де d - середній розмір зерен; H - твердість, H_0 - твердість монокристала, коли $d \rightarrow \infty$, k - константа інтенсивності Холла-Петча.

Ця залежність (2.1) спочатку була отримана для звичайної крупнозернистої полікристалічної м'якої сталі, технічного чистого заліза з розмірами зерен більше 1 мкм. Екстраполяція цього відношення на наноматеріали повинна показати набагато більшу твердість у порівнянні зі звичайними грубозернистими матеріалами аналогічного складу, проте релаксаційні процеси на границях зерен можуть зменшити твердість і, головне, при нанорозмірах зерен ставлення Холла-Петча вже не працює, так як зміцнення по Холлу-Петчу обумовлено відомими механізмами розмноження і поширення дислокацій, але якщо розмір зерен менше певного значення, вони вільні від дислокацій.

Для зерен з розмірами менше критичного значення має відбуватися "пом'якшення" матеріалу через дії нового деформаційного механізму, тобто відбувається інверсія відношення Холла-Петча.

Головним принципом, на якому базується отримання супертвердості в наноструктурних покриттях, є створення структури з нанозернами, вільними від дислокацій, або з невеликою їх кількістю, і цей фактор важливіший, ніж величина міжатомних зв'язків в кристалічній решітці. Джерела розмноження дислокацій не можуть діяти в нанозернах з розмірами <10 нм; нанозерна з розмірами <10 нм вільні від дислокацій; наявні дислокації не є стабільними і виштовхуються, наприклад, в аморфну матрицю і зникають, тобто дислокації не можуть проходити через аморфну скріплюючу матрицю, а сама аморфна матриця легше пристосовується до невідповідностей кристалічних решіток випадково орієнтованих нанокристалітів. У таких покриттях поширення нанотріщини в аморфній матриці обмежується 2...4 нм, що є максимальною відстанню між сусідніми нанокристалітами (рис. 2.2). Саме тому аморфна матриця повинна бути у вигляді тонкого прошарку між нанозернами. Це один з ефектів, що обумовлюють супертвердість композитів.

Таким чином, нанокристалічні композиційні покриття мають деякі переваги в порівнянні з наношаровими покриттями. Нанокристалічне композиційне покриття має значно більш ізотропну структуру, ніж наношарове. Нанесення нанокристалічного покриття менш трудомістке, крім того їх легше створити для підкладок складної конфігурації.

Основні дані про нанокристалічні композиційні покриття наведені в таблиці 2.3. Звертає на себе увагу композиційне покриття *nc-TiN/nc-TiSi₂/a-TiSi₂*, мікротвердість якого виходить за межі діапазону супертвердих матеріалів і переходить в розряд ультратвердих.

Таблиця 2.3 - Нанокристалічні композиційні покриття

Склад покриття	Мікро- твердість, ГПа	Розмір зерна, нм	Товщина покриття, мкм
nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ (16-20 ат. %Si ₃ N ₄)	≈ 50	9	≈ 2
nc-TiN/a-SiN _x (4-6 ат. %Si)	38...47	≈ 20	1,2...8
(0<x<1,3)			
nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ /a-TiSi ₂ (5 ат. %Si)	80	10...11	3...11
nc-TiN/nc-TiSi ₂ /a-TiSi ₂ (17 ат. %Si)	90...105	≈ 3	3...11
nc-W ₂ N/a- Si ₃ N ₄ (7 ат. %Si)	≈ 52	3...4	2...4
nc-VN/a-Si ₃ N ₄	≈ 45	-	-
nc-Ti _{1-x} Al _x N (x=0,562)	≈ 47	18...30	≈ 2,5
nc-MO ₂ C(a-C+a-MO ₂ C)	≈ 53	≈ 48	2
nc-TiC/a-CH	≈ 35	≈ 5	≈ 1,5...2
TiC-TiB ₂	≈ 71	1...2,5	-
nc-TiN/a-WN ₂	≈ 60	10...20	3,5
nc-TiN/a- MoN ₂	≈ 45	-	-
nc-ZrN/a-Ni (4 ат.% Ni)	≈ 57	5...14	3...5
nc-CrN/a-Ni	≈ 37	-	≈ 3
nc-ZrN/a-Cu (1-2 ат.% Cu)	≈ 54	≈ 38	2,5
nc-CrN/a-Cu (≈1 ат.% Cu)	≈ 35	70...90	-
nc-AlN/a-Cu (≈8 ат.% Cu)	≈ 48	≈ 9,5	3
nc-ZrN/a-Y	≈ 45	≈ 20	3
nc-W ₃ C/nc-carbynes	≈ 40	50...100	2...300
nc-carbynes	-	5...50	>300

Позначення: *nc* - нанокристалічні покриття; *a* - аморфне.

Супертверде покриття $nc-W_3C/nc-carbynes$ не слідує загальній схемі формування покриттів, таких як $nc-MeN$ /тверда фаза або $nc-MeN$ /м'яка фаза. "Carbynes" (карбіни) - це вуглецеві сполуки, які мають маломірні цепеподібні структури. Особливість такого покриття полягає в тому, що воно досягає свого порога супертвердості при відносно великих розмірах нанокристалів, приблизно в 70 нм. Крім того, при відносно великих зернах (більше 10 нм) покриття має низькі внутрішні напруги (0,5...1 ГПа).

Поки що не вичерпані можливості традиційних однофазних покриттів, що складаються з однієї фази, таких як алмаз, карбід бору, кубічний нітрид бору, карбід кремнію, твердих самі по собі, вони мають подальші перспективи застосування при синтезі цих матеріалів з формуванням наноструктури. Ці покриття можуть існувати в монокристалічній, мікрокристалічній, нанокристалічній і аморфній формах. Деякі характеристики найбільш відомих супертвердих нанокристалічних однофазних покриттів наведено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 - Нанокристалічні однофазні покриття

Тип покриття	Мікротвердість, ГПа	Розмір зерна, нм	Товщина покриття, мкм
пс-алмаз	50	75	0,6...1,5
пс-алмаз	62	2...700	0,5...3,0
B_1C	≈ 35	100...300	-
c-BN	≈ 43	5...100	-
$\beta-C_3N_4$	40...60	3...100	-
$\beta-SiC$	≈ 50	20	-

Найцікавіше покриття з $\beta-C_3N_4$ - одна з гіпотетичних форм нітриду вуглецю, з очікуваною виключно високою твердістю (40...60 ГПа).

Методами нанесення нанокристалічних покриттів є методи фізичного осадження з пари, включаючи магнетронне розпилення, осадження за допомогою тліючого розряду, а також методи хімічного осадження з газової фази, включаючи низькотемпературне хімічне осадження з газу і плазмохімічне осадження.

Глава 3 ПОЛІМЕРИ

3.1 ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ

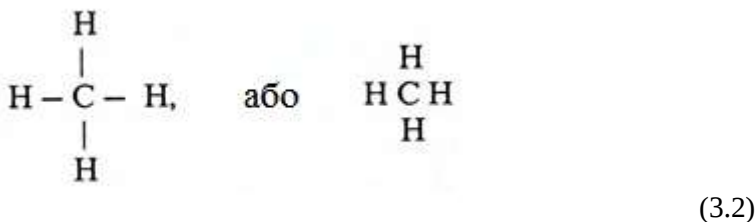
Наночастки можна отримати з великих органічних молекул різних типів, а також з полімерів, що складаються з органічних блоків. У цьому розділі пояснюються деякі такі наноструктури. *Органічними* сполуками називають сполуки, що містять атом вуглецю (C). Небагатьма винятками є чадний газ (CO), вуглекислий газ (CO₂), і карбонати (наприклад, CaCO₃), які класифікуються як неорганічні сполуки.

Майже всі органічні сполуки також містять атоми водню(H), а ті, які складаються тільки з вуглецю і водню, називаються вуглеводами.

Перш ніж перейти до обговорення органічних наночасток слід розглянути невеликий вступний матеріал про деякі основні концепції хімії, які будуть використовуватися в подальшому. Вуглець має валентність (IV), а водень - валентність (I), таким чином, їх можна записувати у формі:



де горизонтальні (—) і вертикальні (|) рисочки означають хімічні зв'язки. З'єднання метан CH₄, структурна формула якого може бути записана двома способами:



є однією з найпростіших органічних сполук. На рисунку 3.1 представлені приклади структурних формул інших вуглеводнів. У

лінійній молекулі пентану C_5H_{12} всі зв'язки одинарні, а в бутадієні C_4H_6 тобто з'єднанні з π -зв'язком, одинарні та подвійні зв'язки чергуються. Найпростіше ароматичне, або по-іншому циклічне з'єднання з π -зв'язками, тобто молекула з почерговими одинарними і подвійними зв'язками - це бензол C_6H_6 . На рисунку 3.1 показані 2 способи, якими він може бути зображений. Формула бензолу може бути записана у вигляді $H\varnothing$, де фенільна група $\varnothing$ - бензольне кільце, в якому відсутній атом водню. Таким чином, значок $\varnothing$ замінює - C_6H_5 , а риска позначає незавершений хімічний зв'язок.

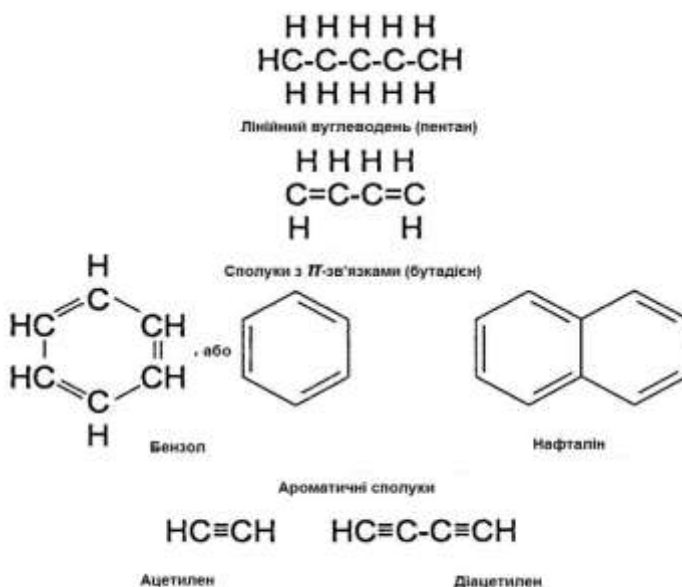


Рисунок 3.1 - Приклади органічних молекул. Ацетилен і діацетилен виступають в якості мономерів при утворенні полімерів

Нафталін ($C_{10}H_8$) - це найпростіше ароматичне з'єднання, тобто молекула з декількома пов'язаними бензольними кільцями. У нижній частині (рис.3.1) представлені з'єднання з потрібним зв'язком - ацетилен і діацетилен. Крім вуглецю та водню ароматичне з'єднання можуть містити інші атоми: хлору (Cl), азоту (N), кисню (O), сірки (S),

а також атомні групи або радикали: аміно- ($-\text{NH}_2$), нітро- ($-\text{NO}_2$), кислотні ($-\text{COOH}$) і ін.

Особливу увагу в цьому розділі приділяється результатам експериментального дослідження полімерних наночастинок.

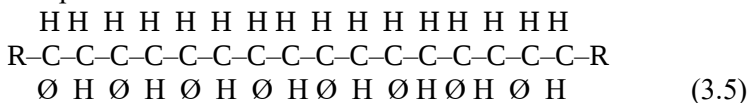
Полімер - це з'єднання з високою молекулярною масою, що утворюється повторенням структурних одиниць, які називаються мономерами. Мономер має, як правило, вихідну сполуку з подвійним хімічним зв'язком, що розкривається до одинарної під час реакції полімеризації, в процесі якої і утворюється полімер. Наприклад, розглянемо хімічну будову стиролу $\text{CH}=\text{CH}_2$, що має структурну формулу:



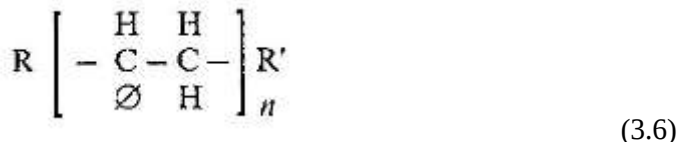
Розкриття подвійного зв'язку утворює мономер:



а послідовність з більшого числа таких мономерів утворює лінійний полімер:

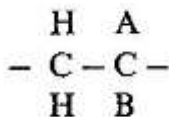


який може бути наведений в скороченому вигляді:



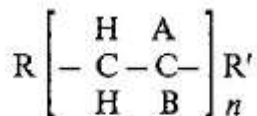
де в структурній формулі (3.6) індекс $n = 8$. Групи R і R' додані до кінців для насичення хімічних зв'язків кінцевих атомів вуглецю. Це конкретне з'єднання (3.6) називається полістиролом і відноситься до лінійних полімерів, хоча в дійсності кут між його хімічними зв'язками

в вуглецевому ланцюжку C—C—C тетраедричний, тобто $\varphi = 109^\circ 128''$.
Складніший мономер:



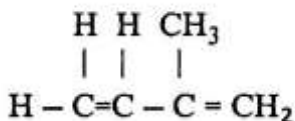
(3.7)

утворює полімер:



(3.8)

Якщо А - це метиловий радикал $-\text{CH}_3$, а В - це радикал $-\text{COOCH}_3$, то утворюється полімер - поліметилметакрилат. Зазвичай він має молекулярну масу від 10^5 до 10^6 г/моль. Оскільки молекулярна маса мономера $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$ складає 100 г/моль, можна зробити висновок, що в полімері знаходиться від 1000 до 10000 мономерних ланок. Полімери утворюються з безлічі інших радикалів: алилу ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$), вінілу ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) і ін. Натуральний каучук - це полімер, заснований на молекулі ізопрену:



(3.9)

яка має 2 подвійні зв'язки. Другий подвійний зв'язок використовується для формування зшивок між сусідніми лінійними полімерними ланцюжками.

3.2 НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ

Полімерні наноккомпозити - це системи, які містять підсилюючі елементи (волокна, пластини) з різним ставленням довжини до перетину (що і створює підсилюючий ефект), занурені в полімерну матрицю. Питомі механічні характеристики композитів (у ставленні до щільності) помітно вище, ніж у вихідних компонентів. Саме завдяки посилюючому ефекту композити відрізняються від наповнених полімерних систем, в яких роль наповнювача зводиться до здешевлення ціни кінцевого продукту.

У звичайних композиційних матеріалах фази мають мікронні і субмікронні розміри. При зменшенні розмірів наповнювача спостерігається поліпшення властивостей наповнювача (підсилюючого елемента) за рахунок зниження його макроскопічної дефектності. В цілому фізичні властивості композиту неспроможні перевищувати властивостей чистих компонентів. Це не є правилом для наноккомпозитів - структурованих матеріалів із середнім розміром однієї з фаз менше 100 нм.

Наноккомпозити з кераміки і полімерів. Основні структурні параметри наночастинок - їх форма і розмір. Фізичні, електронні та фотофізичні властивості наночастинок і кластерів, які визначаються їх надзвичайно високою питомою поверхнею (відношенням поверхні до об'єму), значно відрізняються від властивостей як блочного матеріалу, так і індивідуальних атомів. Наприклад, якщо розмір кристала золота зменшується до 5 нм, температура плавлення суттєво знижується. Властивості кінцевого наноккомпозиційного матеріалу залежать від природи взаємодії між фазами і будови міжфазних областей, об'ємна частка яких надзвичайно велика.

Дуже багато матеріалів - від металів і керамік до біомінералів - складаються з неорганічних наночастинок (оксидів, нітридів, карбідів, силікатів і т.п.). Вони входять до складу і наноккомпозитів на основі різної кераміки і полімерів. Несумісність цих неорганічних і органічних компонентів - основна проблема, яку доводиться долати при створенні таких матеріалів. Дуже важливо контролювати в них ступінь мікрофазного поділу.

Матеріали з сітчастою структурою. Найбільші успіхи в отриманні цих наноккомпозитів були досягнуті золь-гель технологією,

в якій вихідними компонентами служать алкоголяти деяких хімічних елементів і органічні олігомери. В результаті утворюється кераміка з неорганічної тривимірної сітки. Оскільки золь-гель реакція, що протікає зазвичай в спиртових розчинах мономера і алкоголятів неорганічного попередника $M(OR)_n$, не вимагає високої температури, в реакційні схеми вдається включати органічні сполуки як у вигляді активних олігомерів, так і готових полімерів.

В якості органічного компонента використовують багато сполук (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і в залежності від умов реакції і змісту компонентів отримують матеріали з різною надмолекулярною організацією. Можна створити, скажімо, високодисперсні нанокompозити на основі полідиметилсилоксану і тетраетоксисилану з включеними в неорганічну сітку олігомерами.

Методів проведення золь-гель реакції кілька. Дж.Марк, наприклад, запропонував здійснювати гідроліз і конденсацію в набряклій полімерній матриці. В ході такої реакції утворюються взаємопроникнені органічна і керамічна сітки, що забезпечує унікальні механічні властивості кінцевого матеріалу.

Існує також метод синтезу, в якому полімеризація і утворенню неорганічного скла протікають одночасно. За рахунок цього розширюється клас використовуваних мономерів, крім того, при сушінні кінцевого продукту не відбувається помітної усадки, як в способі Дж. Марка.

Нанокompозити на основі полімерів і керамік поєднують в собі якості складових компонентів: гнучкість, пружність, перероблення полімерів і характерні для стекл твердість, стійкість до зношування, високий показник світлопереломлення. Завдяки такому поєднанню поліпшуються багато властивостей матеріалу в порівнянні з вихідними компонентами. Очевидно, що найближчим часом вони знайдуть застосування в якості спеціальних твердих захисних покриттів і для неорганічних, і для полімерних матеріалів, а також як світловоди і оптичні волокна, адгезиви, адсорбенти і, нарешті, як нові конструкційні матеріали.

Шаруваті нанокompозити. Їх найчастіше створюють на основі кераміки та полімерів, але з використанням природних шаруватих неорганічних структур, таких як монтморилоніт або вермикуліт, які зустрічаються, наприклад, в глинах. Шар

монтморилоніту товщиною ≈ 1 нм в ході реакції іонного обміну насичують мономірним попередником з активною кінцевою групою (бутадієном, акрилонітрилом, епоксидною смолою і ін.), а потім проводять полімеризацію.

Так отримують шаруваті наноккомпозити з високим вмістом кераміки. Ці матеріали характеризуються високими механічними властивостями, термічною і хімічною стабільністю. Значно покращує механічні та бар'єрні властивості полімеру навіть невелика кількість алюмосилікату. Так, в порівнянні з чистим поліімідом, вологопроникнення поліімідного наноккомпозиту, що містить всього 2 мас.% силікату, знижується на 60%, а коефіцієнт термічного розширення - на 25%. Основна проблема при створенні шаруватих наноккомпозитів на основі глин і тому подібних керамік - забезпечити рівномірне розкриття шаруватих структур і розподіл мономеру за матеріалом.

Наноккомпозити, що містять метали або напівпровідники.

Ці матеріали привертають увагу унікальними властивостями вхідних в їх склад кластерів, утворених різною кількістю атомів металу або напівпровідника - від десяти до декількох тисяч. Типові розміри такого агрегату - від 1 до 10 нм, що відповідає величезній питомої поверхні. Подібні наночастинки відрізняються за властивостями як від блокового матеріалу, так і індивідуального атома або молекули, причому, напівпровідникові особливо сильно, навіть якщо розмір частки досягає сотень нанометрів. Так, при переході від нанокристалів CdS до макрокристалу ширина забороненої зони зменшується від 4,5 до 2,5 еВ, час життя на нижньому збудженому рівні збільшується від пікосекунд до декількох наносекунд, від 400 до 1600°C підвищується температура плавлення. Нелінійні оптичні властивості нанокластерів дозволяють створювати на їх основі керовані квантові світлодіоди для застосування в мікроелектроніці і телекомунікації.

Наночастки проявляють також суперпарамагнетичні і каталітичні властивості. При використанні кластерів металів в якості каталізаторів наночастинки стабілізують, наприклад, в розчині за допомогою поверхнево-активних сполук або на підкладці з полімерної плівки. Незважаючи на порівняно невисоку термічну стабільність, полімерні матеріали досить часто служать матрицею, що фіксує нанокластери. Залежно від того, які властивості хочуть надати

кінцевому продукту, використовують або прозорий полімер, або проникний, або електропровідний і який легко переробляється.

Металеві (і напівпровідникові) нанокластери можна приготувати по-різному: випаровуванням або розпиленням металів, відновленням їх солей та іншими способами. В одній з перших робіт кластери срібла, золота або паладію розміром 1...15 нм були дисперговані в плівку полістиролу (або поліметилметакрилату) в ході полімеризації рідкого мономеру, в який попередньо осаджувався метал з парів. Судячи з структурним дослідженням, металеві кластери при цьому об'єднуються в агломерати різної величини - аж до декількох десятків нанометрів. Схожу структуру мають композитні плівки, отримані одночасним осадженням парів металу і плазмовою полімеризацією бензолу або гексаметилдісілазану.

Полімерні металовмісні наноккомпозити синтезують спільним осадженням парів металу і / або напівпровідника і активного попередника (*пара* «-циклофану») з подальшою його полімеризацією.

Молекули *n*-циклофану, проходячи через піролізну зону (600°C), перетворюються в активний інтермедіат, який осідає на холодній підкладці разом з атомами металу або молекулами напівпровідника. Потім в реакції термічної полімеризації або фотополімеризації утворюється полі-*n*-ксілілен (або його похідні), а в полімерній матриці виникають неорганічні наночастинки, або кластери розміром від 1 до 20 нм (в залежності від хімічної структури попередника і умов полімеризації). Частинок, які характеризуються досить вузьким розподілом за розмірами, в основному локалізовані в аморфних областях полімеру і організовані в надгратку. Це обумовлює багато надзвичайно важливі електрофізичні властивості наноккомпозиту.

Такий спосіб має цілий ряд переваг в порівнянні з іншими: дозволяє отримувати тонкі плівки, що містять атоми різних металів і інших речовин (наприклад, фулерен C₆₀); легко варіювати концентрацію компонентів; створювати наноккомпозити високої чистоти.

Синтезовані цим методом наноккомпозити на основі різних металів або напівпровідників і полі-*n*-ксілілена мають незвичайні фотофізичні, магнітні, каталітичні та сенсорні властивості. Всі вони визначаються концентрацією неорганічної складової. При низькому вмісті металу наночастинки не взаємодіють між собою, оскільки

розділені матрицею. В цьому випадку електроопір досліджуваних плівок максимальний і становить 10^{12} Ом. Якщо концентрацію металу збільшити настільки, щоб виникла перколяція - обмін зарядами між його наночастинками, опір зразків може знизитися до 100 Ом.

Металовмісні полімерні наноккомпозити з такими крайніми властивостями по-різному проявляють себе і в каталітичних реакціях. Так, при низькому вмісті паладію в композиційному матеріалі в каталізуемій цим металом ізомеризації 3,4-діхлорбутену *цис*- 1,4-ізомери утворюється в 10 разів більше, ніж *транс*-форми. При високій концентрації паладію вихід *транс*-форми збільшується втричі. У магнітному полі такий полімерний наноккомпозит поводить себе подібним чином. Так, при високому вмісті в ньому заліза магнітоопір на 40% нижче, ніж при низькій концентрації.

Композитна плівка з наночастинками оксиду свинцю виявляє дуже високу чутливість до аміаку, що міститься в атмосфері. В його присутності електрична провідність плівки змінюється на кілька порядків величини в області концентрацій аміаку, вимірюваних мільйонними частками. Примітно, що ці зміни можуть бути зворотними: якщо аміак видалити з атмосфери, провідність плівки повертається до початкової величини.

Металополімери отримують декількома методами: термічним розкладанням металовмісних з'єднань в розчині-розплаві полімеру, конденсацією парів металу на полімерну підкладку, капсулювання наночастинок політетрафторетіленом, електрохімічним осадженням металевих наночастинок в полімерах. На основі металополімерних композитів вже виробляються комерційні продукти, наприклад, електропровідні композиційні матеріали для нагрівальних панелей.

Введення в полімерну матрицю металевих частинок з розмірами більшими, ніж відстань між ланцюгами, зшивками і кристалічними блоками, призводить до порушення структури полімеру і погіршення властивостей композиту. Зі зменшенням розмірів частинок металу і полімеру змінюються властивості як вихідних компонентів, так і композиційного матеріалу. Зміна частки кордонів розділу дозволяє змінювати властивості матеріалу. Металеві наночастинки наповнювача призводять до реорганізації надмолекулярної структури полімерної матриці.

Розроблена прогресивна технологія сухого пресування керамічних нанопорошків із застосуванням ультразвукового впливу і регулювання сил тертя в обсязі пресування.

Композити на основі політетрафторетилену, модифіковані оксидними нанопорошками, мають більшу зносостійкість, ніж традиційні антифрикційні матеріали (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Механічні і трибологічні властивості модифікованого оксидами ПТФЕ

Склад	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Швидкість зношування мг/год	Коефіцієнт тертя
ПТАФЕ	20...22	300...320	70...75	0,04
ПТФЕ+MoS ₂	18...20	160...180	40...45	0,20...0,30
ПТФЕ+2 мас.% Al ₂ O ₃	20...25	300...320	0,4...1,2	0,18...0,20
ПТФЕ+2-5 мас.% MgO·Al ₂ O ₃	18...22	300...310	0,6-3,4	0,17...0,19
ПТФЕ+2-5мас.% MgO·Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	22...23	310...320	3,0...5,4	0,18...0,19

Наприклад, композиційні матеріали на основі алюмінієвих сплавів, зміцнені наночастинками високомодульних тугоплавких речовин, характеризуються високими антифрикційними властивостями і зносостійкістю.

Шаруваті наноматеріали отримують різними методами фізичного осадження з газової фази (PVD) і хімічного осадження з газової фази (CVD). Отриманий методом CVD багат шаровий наноламінат Mo-W товщиною 50 мкм складався з шарів молібдену і вольфраму товщиною 4 нм. Твердість і межа міцності цього матеріалу в 15 разів перевищують аналогічні показники сплаву відповідного складу. Багаторазовим повторенням циклу "вакуумне дифузійне зварювання - пресування - прокатка" отримані наноламінати Fe-Ag і Fe-Cu з товщиною шарів 20 нм.

Для отримання наноструктурних покриттів використовують різні методи: полум'яне нанесення покриттів, фізичне осадження з газової фази (PVD), магнетронного напилення, хімічне осадження з газової фази (CVD), електролітичне осадження та інші методи.

Дослідження трибологічних характеристик детонаційних покриттів з наноструктурних (з розміром зерна карбіду вольфраму 17 нм) і крупнозернистих порошків твердих сплавів на основі карбіду вольфраму з кобальтом показали, що для наноструктурного покриття граничне навантаження, при якому спостерігається катастрофічне руйнування поверхні, на 20% вище, ніж у крупнозернистого покриття. Коефіцієнт тертя наноструктурного покриття на 40...50% менше, ніж для крупнозернистого покриття.

Методом плазмового напилення і лазерного оплавлення отримані зносостійкі металокерамічні покриття з ультрадисперсною зміцнюючою фазою оксиду алюмінію для важко навантажених вузлів трибоспрями. За критеріями зносостійкості, задиростійкості і антифрикційності розроблені покриття значно ефективніші твердого електролітичного хромовання, а за економічними показниками в умовах серійного виробництва і по екології процесу - значно кращі. Наприклад, нанесення таких покриттів на внутрішню циліндричну поверхню корпусу роторно-пластинчастого насоса для перекачування травяного розчину у виробництві друкованих плат дозволило в умовах серійного виробництва підвищити ресурс роботи насосів більш ніж в 20 разів.

Завдяки високим механічним властивостям і високій теплопровідності нанотрубки використовують в якості армуючого матеріалу для епоксидної смоли. Додавання всього 1 мас.% нанотрубок до епоксидної смоли збільшує теплопровідність на 70% при 40 K і на 125% при кімнатній температурі. Одночасно істотно збільшуються механічні властивості. При вмісті всього 2 мас. % нанотрубок твердість епоксиду збільшується в 3,5 рази.

Нанокмпозиційні матеріали отримують також на основі блоксополімерів, тобто неоднакових, а різних полімерних молекул. З'єднуючись одна з одною, вони утворюють блок, або домен, постійно повторюваний в полімерному ланцюжку. Кожен з доменів - це своєрідний реактор, в одній з мікрофаз якого і виникають неорганічні нанокластери. Їх розміри обмежені величиною реактора. Він дозволяє отримувати різні надмолекулярні структури в залежності від хімічної

будови блоксополімеру і його складу. У числі таких структур - ламелярна, гіроїдна, колончата, кубічна, перфорована ламелярна і подвійна алмазна, причому дві останні - в нестабільному стані, а решта - в стабільному. Необхідно відзначити, що в міру того, як збільшується вміст в сополімері одного блоку щодо іншого, все більше виникає структур з підвищеною кривизною поверхні наночастинок. Особливий інтерес представляють взаємопроникаючі гіроїдна і подвійна алмазна структури, в яких мікрофаза, збагачена металом або напівпровідником, може формувати безперервні взаємопроникаючі сітки. Метод ефективний при використанні подвійного блоксополімеру - з стиrolу і 2-вінілпіридину. В цьому випадку прозорі плівки сополімеру відливають з розчину, що містить солі срібла, міді, кобальту або кадмію з подальшим їх відновленням до чистого металу або його сульфідів. В результаті утворюються ламелярні, колончаті і сферичні структури з регульованим розміром нанокластеру.

Органічними компонентами для синтезу блоксополімера можуть служити норборненові мономери, в один з яких впроваджують іони золота, срібла, кадмію або цинку. Норборнени, які є циклічними сполуками з подвійним зв'язком, відрізняються високою реакційною здатністю. Під дією каталізатора вони піддаються перегрупуванню, в результаті утворюється лінійний полімер (таку реакцію називають метатезісом з розкриттям циклу). В ході реакції полімеризації одночасно утворюються і домени металів (або напівпровідників) розміром в декілька нанометрів. Змінюючи відносну довжину полімерних блоків, можна створювати, як і попереднім способом, неорганічні структури різної морфології. Отримані матеріали оптично прозорі, високо проникні для низькомолекулярних речовин, а тому придатні для використання в якості оптичних і люмінесцентних мікроприладів, каталізаторів і т.д.

3.3 МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПОЗИТИ

Ідея створення молекулярних композитів, побудованих з гнучкої полімерної матриці і жорстких, теж полімерних, волокон, виникла в кінці 1970-х рр. Очікувалося, що, в порівнянні з традиційними, в цих композиційних матеріалах не буде внутрішніх

дефектів в підсилюючих жорстких елементах, проявляться більший підсилюючий ефект (за рахунок високого відношення довжини жорсткого сегмента до його перетину) і висока адгезія між матрицею і волокном і інші переваги. Все це могло забезпечити істотне поліпшення механічних і теплових властивостей матеріалу при збереженні його перероблення.

На початку 1980-х рр. молекулярні композити намагалися отримувати, змішуючи розчини жорсткого і гнучкого полімерів (наприклад, полібензо-*bis*-тіазолу і полібензімідазола в метансерній кислоті або поліамідіміда і поліефірімідів в диметилацетаміді), які утворювали потрібну систему. Виявилося, що фазова поведінка полімерного розчину жорстких стерженевоподібних молекул і гнучкої матриці залежить від ентропії змішання. Якщо вона несприятлива, відбувається мікрофазний поділ компонентів, різко зменшується об'ємна частка ізотропної фази в міру збільшення довжини жорстких сегментів.

В результаті значно знижується підсилюючий ефект в порівнянні з системами, в яких жорсткі сегменти розподілені по всьому об'єму матриці випадковим чином.

Для придушення фазового поділу можна використовувати кілька способів.

1. Включати в жорстку молекулу гнучкі бічні групи, які доповнювали б за хімічною структурою функціональні групи в гнучкому клубку. Це забезпечить сприятливу ентропію змішування і виникнення водневих зв'язків між жорсткими і гнучкими сегментами.

2. Підвищувати ентропію змішування за рахунок використання близьких за хімічною структурою компонентів.

3. Синтезувати матеріали, в яких жорсткі сегменти і гнучка матриця пов'язані хімічно.

Використовуючи останній спосіб, Ф.Харріс синтезував потрібний блоксополімер на основі полііміда і поліаміду нейлону-6. Одиничний блок побудований з ковалентно пов'язаних, як в молекулі, трьох фрагментів - центрального поліімідного з жорсткими ланцюгами і прилеглих до нього по краях гнучких поліамідних ланцюгів. Контрольована в процесі синтезу маса поліімідного фрагмента в зразках становила $1,2 \cdot 10^4$ г/моль, а ступінь полімеризації – 14...15. Довжина імідної частини макромолекули в найбільш витягнутої конформації не перевищувала 35...40 нм. Маса ж

поліамідних елементів була дещо більше - близько 105 г/моль. Механічні і теплофізичні властивості матеріалу виявилися поліпшеними порівняно з властивостями вихідних полімерів. Це забезпечувалося особливостями його структури, а саме поєднанням поліамідних і жорстких поліамідних фрагментів в аморфних областях. Інтерес до молекулярних композитів надзвичайно великий, і роботи ведуться за різними напрямками: підбору сумішей, пошуку сополімерів, створення матеріалів на основі аморфних і рідкокристалічних полімерів.

3.4 «РОЗУМНІ» ПОЛІМЕРНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

Синтез «розумних» полімерних наноматеріалів заснований на молекулярному розпізнаванні і впорядкуванні складових елементів з наступною самозбіркою функціональних надмолекулярних структур за рахунок слабких нековалентних взаємодій - вандерваальсових і електростатичних сил, водневих зв'язків і т.д.

У живому світі багато прикладів подібної самоорганізації: це віруси, рибосоми, білкові волокна, мембрани, ферментні комплекси. Всі вони не синтезуються цілком, а збираються з макромолекулярних субодиниць. Так, однакові білкові молекули, взаємодіючи між собою за рахунок слабких сил, утворюють геометрично регулярні структури (спіралі, кільця, гексагональні форми), які упаковуються в плоскі шари або трубки. Схожим чином можна реконструювати *in vitro* вірус тютюнової мозаїки, просто змішавши в розчині вірусний білок і РНК: спочатку виникають білкові структури у вигляді подвійних кілець, а потім вони «нанижуються» на молекулу РНК. Так поступово будується вірусна частка - довгий стрижень, в якому спіралью закручена РНК укладена в циліндр з однакових білкових молекул.

Ідею про те, що самоорганізація властива не тільки біополімерам, але і синтетичним макромолекулам, вдалося підтвердити В.Перचेку, який змодельовав процеси самозбірки, характерні для вірусу тютюнової мозаїки. Однак він використовував в експериментах не вірусний білок, а з'єднання на основі похідних галікової кислоти, які мають жорсткі секційноподібні фрагменти в бічних ланцюгах. Деякі з них здатні до самозбірки в надмолекулярні циліндри, які, в свою чергу, організовуються або в двовимірну

впорядковану, або невпорядковану рідкокристалічну колончатую фазу. «Розумні» матеріали, чутливі до різних зовнішніх впливів - хімічному складу навколишнього середовища, змін температури і тиску, електричного або магнітного поля і т.д., зможуть знайти широке практичне застосування.

Для синтезу оптичних матеріалів застосовують радіаційні технології: ядерних мікрофільтрів (ЯМ) і вторинних металевих структур на їх основі («голчастих структур» - ГС); шорсткуватих поверхонь на основі спечених радіаційно-модифікованих полімерів; мікропористого допированого і потім γ -опроміневого поліметилметакрилата (ПММА).

На основі цих матеріалів можлива розробка надмініатюрних елементів оптичних схем, сенсорів, індикаторних матриць для генерації спектрів гігантського комбінаційного розсіювання (ГКР) і т.д. Висока стабільність функціональних властивостей і характеристик знову синтезованих матеріалів, що визначається природою радіаційного впливу, дозволяє розглядати ці мікроструктури в якості перспективних матеріалів для атомної і космічної техніки.

Розроблено науково-технічні основи технології виготовлення і досліджені закономірності взаємодії світла в спектральному діапазоні 0,4...50 мкм з поверхнею синтезованих ЯМ і ГС. У разі ЯМ величина коефіцієнтів дифузного відбиття світла зростає до 0,9. При цьому спостерігається зниження інтенсивності «дзеркальної» компоненти відбитого світла. В спектрах ІК ЯМ зафіксовано появу смуги «фону» в області хвильових чисел 4000...2000 см^{-1} , спектральна форма якого задовільно може бути описана в рамках моделі Релея-Ганса.

Для ГС значення коефіцієнтів дифузного відбиття в дослідженому діапазоні довжин хвиль знижуються до 1...2%. Також спостерігається зменшення інтенсивності «дзеркальної» компоненти відбитого світла. При вивченні ІЧ-спектрів зареєстрований ефект посилення поверхнею ГС сигналу від органічних забруднень (імовірно, фрагменти полімерних ланцюгів поліетилентерефталату - ПЕТФ). Величина коефіцієнта посилення дорівнює ≈ 8 , можливо, природа ефекту обумовлена дією «електромагнітного» механізму посилення інтенсивності коливальних ліній.

Основні переваги полімерних композиційних матеріалів:

- висока питома міцність в широкому інтервалі температур;
- корозійна і хімічна стійкість;

- естетичність, легкість доставки і монтажу;
- хороше забарвлення.

Полімерні наноккомпозити використовують для захисту поверхонь від впливу агресивних середовищ, що дозволяє збільшити термін експлуатації виробів.

3.5 ДИНАМІЧНІ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТИ

Активно розвивається напрямок виробництва динамічних термоеластопластів (ДТЕП). ДТЕП - це полімерні композиційні матеріали на основі сумішей термопластичних полімерів і каучуків, модифікованих нанонаповнювачами. Термін термоеластопластів (ТЕП) означає, що при високих температурах (200°C) матеріал переробляється як звичайний термопласт, а в інтервалі $-65 \div +130^{\circ}\text{C}$ веде себе, як міцна гума (каучук). ДТЕП володіють в порівнянні з гумою підвищеною озоностійкістю, маслобензостійкістю, стійкістю до високих температур і більш високими фізико-хімічними показниками та низькою питомою вагою, що зменшує вагу виробів і підвищує терміни експлуатації.

ДТЕП, на відміну від гум, можна переробляти на сучасному високопродуктивному переробному обладнанні для пластмас методами формування, екструзії, лиття під тиском з малими технологічними втратами, тому процес виготовлення виробів з них значно продуктивніше і дешевше, ніж з гум.

ДТЕП володіє характеристиками як вулканізованої гуми, так і конструктивними властивостями термопластів. Зміною співвідношення каучуків і термопластів, використовуваних для виготовлення ДТЕП, можна домогтися на виготовлених з них виробів потрібних показників від гуми до пластика.

Істотним недоліком гум є необхідність їх вулканізації, яка є найбільш тривалою і трудомісткою операцією, що вимагає спеціального оснащення, ДТЕП позбавлені цього недоліку.

Перевагою ДТЕП є їх придатність для вторинної переробки, на відміну від гум після вулканізації.

Області застосування термоеластопластів різноманітні. Ринок споживачів складають підприємства:

- автомобільної, авіаційної та інших галузей машинобудування (ущільнювачі для вікон, дверей, капота, багажника, деталі амортизаторів, гнучкі патрубки в системі двигуна, ущільнювачі для тяг і валів, підкапотні деталі, деталі інтер'єру в салоні і т.д.);
- кабельної та електротехнічної промисловості (ізоляція кабелів і електропроводів);
- будівництва та підприємства побутової техніки (покрівельні, ущільнювальні та гідроізоляційні матеріали в цивільному і промисловому будівництві).

3.6 НАНОМОДИФІКУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ

Порошок фулеренів і нанотрубок є ефективними модифікаторами таких полімерів як полістирол та інші.

Керметні наноккомпозити на основі Al_2O_3 з добавками Fe і FeCr (розмір кристалітів 40...60 нм) можуть бути виготовлені механохімічним синтезом з подальшим гарячим ізостатичним пресуванням. Ці матеріали, володіючи твердістю 10...15 ГПа і тріщиностійкістю 7...9 МПа·м^{0,5}, можуть розглядатися як перспективні для виготовлення низько- і високотемпературних вузлів тертя. Багатофазні оксидні і безоксидні наноккомпозити розглядаються також як перспективні жароміцні матеріали. Евтектичні композити типу Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 з розміром зерен менше 100 нм характеризуються високою стабільністю механічних властивостей: при 20°C $\sigma_b = 1,2$ ГПа, при 1200°C $\sigma_b = 1$ ГПа. Висока температурна міцність наноккомпозитів на основі SiC з різними добавками дозволяє використовувати їх для створення газотурбінної техніки.

Особливий інтерес в якості наповнювачів полімерів для отримання композитів з високими показниками спеціальних властивостей (антифрикційних, електричних, магнітних і т.д.) представляють металовуглеводні волокна (Me-УВ), що містять метали підгрупи заліза або їх сплави. Відмінною особливістю даних Me-УВ є наявність в їх складі високодисперсних металів з розміром частинок 3...20 нм і нанорозмірного структурно впорядкованого вуглецю з $d_{0,02} = 0,335$ нм і $d_{0,02} = 0,344$ нм, утворення якого відбувається в результаті каталітичного впливу високодисперсних металів. Присутність в структурі вуглецевих волокон мікронного розміру

(діаметр волокна становить близько 6...8 мкм) нанорозмірних фаз металів і вуглецю надає даним волокнам комплекс нових властивостей, притаманний нанорозмірним об'єктам. Використання таких волокон для наповнення полімерів дозволяє отримувати композиційні матеріали з поліпшеними властивостями.

Наноструктурні наповнювачі використовують для підвищення міцності властивостей і зносостійкості полімерних матеріалів. Завдяки високій енергії поверхні таких наповнювачів вдається досягти більш дрібної і однорідної структури полімерів, що дозволяє підвищити їх міцність і зносостійкість.

В роботі В.Є.Паніна з співробітниками (Томський університет) для підвищення властивостей надвисокого молекулярного поліетилену (НВМПЕ) в якості наповнювача використовували ультрадисперсний порошок ZrO_2 , отриманий методом плазмохімічного синтезу, а також порошок графіту і вуглецеве нановолокно (ВНВ). Змішання полімерного порошку і наповнювача проводили в установці зі зміщеним центром симетрії. Тиск пресування складав 10 МПа.

Для зразків з НВМПЕ без наповнювача надмолекулярна структура характеризувалася переважною орієнтацією і волокнистою будовою. У разі введення наповнювача ZrO_2 на поверхні відколу фіксувалися структури меншого розміру, котрі мали форму, близьку до глобулярної. Частинки наповнювача не були рівномірно розподілені за обсягом матриці, а переважно розташовувалися по межах глобул, проявляючись на зображенні у вигляді ниткоподібних утворень.

Міцність при розтягуванні при введенні наповнювача зростала, але одночасно знижувалося відносне подовження (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 - Механічні характеристики об'ємних зразків

Матеріал	Межа міцності, МПа	Подовження при розриві, %
СВМПЕ	26	520
СВМПЕ+3% ZrO_2	22	280
СВМПЕ+2-10% ВНВ	34...36	290...320

Таким чином, ефективним способом підвищення комплексу фізико-механічних властивостей об'ємних матеріалів на основі НВМПЕ є додавання модифікаторів з ВД-порошків діоксиду цирконію, графіту і вуглецевого нановолокна. Введення керамічних наповнювачів в НВМПЕ призводить до збільшення міцності і зносостійкості в порівнянні із зразками з чистого НВМПЕ. При додаванні графіту і вуглецевого нановолокна знижується коефіцієнт тертя.

У кожному окремому випадку необхідно визначення оптимальну об'ємну частку модифікаторів.

Одним з основних недоліків пластмас, широко використовуваних в різноманітних галузях промисловості - від літакобудування до виробництва побутових товарів, - є горючість, котра постійно створює серйозні проблеми при їх застосуванні. Проблеми не зводяться тільки до пожежної безпеки, оскільки продукти згоряння полімерів часто являють собою отруйні і шкідливі речовини. Вогнестійкість пластмас може бути значно підвищена введенням в них диспергованих неорганічних наповнювачів з нанорозмірних порошків. Наприклад, тепловиділення при утворенні термопластичних і термореактивних полімерних матеріалів може бути знижено на 40...60% шляхом введення всього 2...6 мас. % нанорозмірного наповнювача з силікатних глин (наповнювач вводиться у вигляді шарів або дисперсії).

Нанорозмірна структура шару наповнювача покращує його характеристики, оскільки він не тільки сповільнює горіння, але і перешкоджає виділенню летючих сполук, що утворюються при розкладанні полімеру. Зниження горючості може бути доведено до самозатухання полум'я.

Наноккомпозити, які використовуються в автомобільній промисловості США, Японії і ряду інших країн, мають меншу вагу і більш високу міцність. Наноккомпозити складаються зі звичайних полімерів, армованих диспергованими в них наночастинками (рис. 3.2).

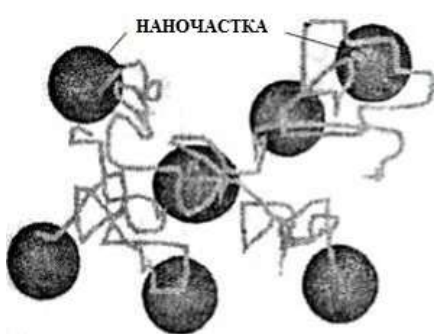


Рисунок 3.2 - Структура полімерного матеріалу, армованого наночастинками

В принципі, деталі з таких матеріалів можна легко виготовляти (з дуже високою точністю) екструзією або формуванням. Такі матеріали майже не поступаються металам по жорсткості і міцності, але вони значно легше. За корозійної стійкості, звукопоглинання, монолітності і здатності до переробки нанокompозити перевершують традиційні матеріали. Для розширення їх виробництва потрібна розробка методів диспергування частинок в обсязі полімеру, а також методів виготовлення деталей з таких матеріалів.

Застосування високоміцних і легких нанокompозитів має сприяти істотній економії бензину і зниженню викиду в атмосферу діоксиду вуглецю.

Розроблено композиційні матеріали на основі еластомерних і полімерних матриць, наповнених наноалмазами детонаційного синтезу. Детонаційні наноалмази (НА) вперше були синтезовані російськими вченими вибуховим розкладанням сумішей потужних вибухових речовин (ВР) з негативним кисневим балансом в неокислювальній атмосфері. Такі вибухові склади одночасно є джерелом енергії і вуглецю.

НА поєднують в собі нанорозмірність (4...6 нм), хімічну стійкість ядра і хімічну активність периферичної оболонки.

Після вибуху заряду ВР отримують первинний вуглецевий матеріал алмазовміщуючу шихту (АШ), до складу якої входять власне НА, графітоподібні структури і техногенні забруднення (метали, їх оксиди і карбіди). НА отримують хімічним очищенням від АШ, однак і сама АШ також може бути використана в різного роду композиційних матеріалах, в тому числі в еластомер-алмазних і полімер-алмазних композиціях.

У роботах В.Ю.Долматова показана ефективність введення наноалмазів в еластомерні і полімерні матриці для підвищення їх пружно-міцнісних і тріботехнічних характеристик. Введення наноалмазів в бутадієн-нітрильний каучук істотно підвищило морозостійкість і зносостійкість гуми ущільнювача - найбільш поширеного матеріалу цього призначення. У таблиці 3.3 наведені результати визначення зносостійкості полімерних матеріалів з добавкою АШ.

Таблиця 3.3 - Зносостійкість полімерних зразків з добавкою АШ

Матеріал	$S_{\text{зн}}, \text{мм}^2$, при вмісті АШ, %			
	0	1,0	1,5	2,0
Поліакриамід	13,2	12,4	-	10,3
Поліметилметакрилат	13,5	-	11,3	-
Поліетилен	11,9	9,8	9,1	-
ПТФЕ марки Ф-4	84,2	31,0	-	18,2

Зразки готувалися змішуванням на млині ударного типу з подальшим формуванням і спіканням. Випробування проводилися на машині тертя СМТ-1 за схемою "циліндри з перехресними вісями" при навантаженні 1,5кг, швидкості ковзання $0,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Зносостійкість визначалася за площею лунки зносу зразка ($S_{\text{зн}}$) після випробування протягом 3 хв. Для політетрафторетилену (ПТФЕ) марки Ф-4 навантаження становило 3,74 кг, час випробування 18 хв. Як видно з таблиці 3.3, зі збільшенням вмісту АШ зносостійкість матеріалів зростає. Найбільш значимий результат отримано для Ф-4.

Таким чином, детонаційні наповнювачі (НА) є високоефективними активними наповнювачами еластомерних і полімерних нанокомпозитів. Особливістю технології є забезпечення максимально рівномірного розподілу часток НА в потрібній модифікованій формі в полімерній матриці.

Використання НА призводить до збільшення початкового модуля пружності і розривної міцності нанокомпозитів; збільшення умовної напруги і когезійної міцності гум в 1,5...2,0 рази; зростанню опору роздиру в 1,35...2,0 рази; зменшення абразивного зносу в 1,3...2,0 рази; зниження коефіцієнта тертя в 1,3...5,0 разів; збільшення коефіцієнта морозостійкості приблизно на 50%; підвищенню стійкості

до агресивних середовищ; поліпшенню технологічності і реологічних властивостей.

Нанопористі матеріали є своєрідним різновидом композиційних матеріалів, в яких пори грають роль другої фази. Відповідно до класифікації ІЮПАК (Міжнародного хімічного союзу), всі пористі матеріали діляться на три класи: мікропористі (характерний розмір пір $R < 2\text{nm}$), мезопористі ($2 < R < 50\text{nm}$) і макропористі ($R > 50\text{nm}$).

Вільна поверхня для взаємодії з рідинами або газами з урахуванням пір багато разів перевищує вільну поверхню в суцільних твердих тілах. Це сприяє прискоренню гетерофазних хімічних реакцій, каталізу, збільшенню сорбційної ємності.

3.7 НАНОСТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ

Методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД), крім наноструктурних металевих матеріалів, можуть бути використані для обробки полімерів. До таких методів належать рівноканальна кутова екструзія (РККП) і гвинтова екструзія (ГЕ).

У разі РККП циліндрична заготовка продавлюється через пристрій, що складається з декількох пар каналів одного діаметра, що перетинаються під заданими кутами. Процес ГЕ являє собою прошовування призматичної заготовки через матрицю з гвинтовим каналом і може здійснюватися при атмосферному або підвищеному тиску. Кут нахилу гвинтової лінії до вісі екструзії змінюється по висоті матриці, проте на початковій і кінцевій ділянках він дорівнює нулю.

У разі РККП застосовують вихідні заготовки діаметром 15мм, довжиною 50 мм, при ГЕ використовують вихідні заготовки діаметром 16мм, довжиною 70 мм. Швидкість деформації становить $(0,6...3,0) \cdot 10^{-3}$ м/с при зміні температури деформації від 80 до 200°C. Проводять вимірювання мікротвердості H_u і щільності зразків. Деформування полімеру носить екстремальний характер. Значення визначаються температурою і конфігурацією оснастки. Розподіл мікротвердості H_u по перетину екструдантов неоднорідне: найбільші значення H_u відповідають периферійним ділянкам, мінімальні - центру.

3.8 ФУЛЕРЕНИ І НАНОТРУБКИ В ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

На основі вуглецевих наноструктур-фулеренів створений цілий клас нових надтвердих матеріалів, в тому числі синтетичні матеріали твердіші за алмаз. Фазові переходи в конденсованих фулеритах C_{60} і C_{70} при обробці високим статичним тиском $p \approx 13$ ГПа і температурою до 1600°C призводять до утворення метастабільних надтвердих кристалічних і розупорядкованих полімерних структур (синтетичні алмази і алмазоподібні плівки, нанотрубки). Фізичною основою тривимірної полімеризації надтвердих вуглецевих фаз є формування жорстких просторових каркасів. Різноманіття варіантів упаковки молекул породжує різноманіття фізичних властивостей об'ємних полімерів. Наприклад, надтверді фази зі структурою 3D-полімерів і щільністю більше 2500 кг/м^3 стійкі при нагріванні на повітрі до $T \approx 700^\circ\text{C}$ і відрізняються найбільшими значеннями твердості і модуля пружності: синтетичні наноалмази і супертверді фулерити мають мікротвердість 50...150 ГПа при модулі пружності відповідно 300...500 ГПа; ультратверді фулерити з мікротвердістю 150...300 ГПа при модулі пружності 500...800 ГПа. Для порівняння: карбід кремнію (SiC) має мікротвердість 25 ГПа при модулі пружності 220 ГПа, а нітрид бору (BN) - відповідно 50 і 300 ГПа.

Це пояснює, чому наноструктурні вуглецеві матеріали володіють механічними, тепловими та електричними властивостями, котрі істотно відрізняються від властивостей традиційних графітових, алмазних структур і вуглецевих волокон.

Нанотехнологію з використанням вуглецевих фулероїдних структур застосовують для поліпшення властивостей полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). Фулерени і нанотрубки використовують в якості активних модифікаторів. Це дозволяє досягти технічно значимого ефекту при використанні мікродоз вуглецевих наноматеріалів. Фулероїди "лікують" недосконалу структуру полімеру, усувають рихлості, покращують морфологію матриці, структуру границь розділу фаз.

Застосування вуглецевих наномодифікаторів дозволяє поліпшити морфологію полімерних матриць і структуру границь

розділу фаз "армувальне волокно - полімерна матриця", де утворюються високоорієнтовані шари значної товщини.

Загальновизнано, що поява нанокompозитних матеріалів з наповнювачами з наноглин на основі Al_2O_3 , що дозволяють підвищити модуль пружності і межу міцності при розтягуванні, а також деформаційну теплостійкість, в подальшому призведе до заміни застосовуваних в даний час технічних термопластів нанокompозиційними модифікаціями поліолефінів. Нанокompозитні модифікації таких удосконалених технічних термопластів, в свою чергу, займуть місце металів і стекл, що застосовуються сьогодні в безлічі областей. Хоча деякий комерційний успіх отримали конструкційні композитні матеріали з наноглинами, успішне широке застосування нанокompозитів було обумовлено поліпшенням їх електропровідних властивостей. У зростанні обсягу застосування нанокompозитних матеріалів лідирує автомобільна промисловість. Електропровідні нанополімери стали основними композитними матеріалами для паливних трубопроводів, в яких вони замінили традиційну сталь для запобігання накопичення статичних зарядів. Компанія Hyperion Catalysis заявила, що більше ніж 60% автомобілів, що виготовляються сьогодні в США, обладнані її продукцією, що містить нанотрубки. Також були створені електропровідні полімери для покриття зовнішніх кузовних деталей. Істотним стало і поліпшення бар'єрних властивостей газових мембран, що досягається введенням відносно невеликої кількості наноглин. Це виняткове поліпшення властивостей мембран створило великий інтерес до композитів з наноглинами, застосовуваним при виробництві з пакувальних матеріалів тари і упаковки для харчових продуктів. Очікується, що використання нанокompозитних матеріалів значно подовжить термін зберігання багатьох харчових продуктів за рахунок створення особливих умов всередині упаковки. Це можливо за рахунок вибіркової проникності для газів, запахів, пари, вологи і жирів, або забезпечення герметичності упаковки. Також розробляються нанокompозитні матеріали з полімерною основою для застосування в електронній техніці, наприклад, в тонкоплівкових конденсаторах інтегральних схем, твердих полімерних електролітах і т.п.

Наномодифікація перспективна і для додання полімерам тепло-, електропровідних, радіопоглинаючих, екрануючих від

електромагнітного випромінювання і антифрикційних властивостей. Розроблено високоефективне блискавкозахисне покриття для захисту вуглепластикових конструкцій планера літака, що виходять на зовнішній контур в зоні рухливих електричних розрядів великої потужності.

Наночастки ефективно виконують роль перешкод руху мікротріщин, забезпечуючи полімерним нанокompозитам підвищену живучість.

Для нанокompозитів з полімерними матрицями високі результати отримані на полістиролі, модифікованому фулереном C_{60} .

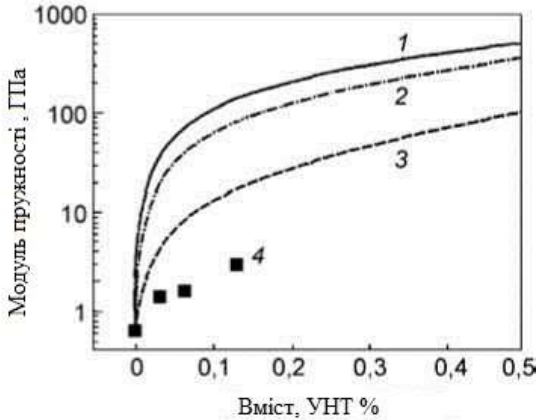
При отриманні нанокompозитів з полімерною матрицею і фулеренами в якості зміцнювальних часток, так само як і інших видів нанокompозитів, надзвичайно важливо домогтися рівномірного розподілу фулеренів.

Вуглецеві нанотрубки мають ряд унікальних властивостей - високою міцністю і модуль пружності, підвищеною електро- і теплопровідністю. Завдяки цим властивостям композиційні матеріали на їх основі знайшли широке застосування.

Для отримання високоякісних нанокompозитів необхідно модифікувати поверхню вуглецевих нанотрубок. Основними способами підготовки поверхні є обробка плазмою, декорування та обробка поверхнево-активними речовинами.

Після модифікації поверхні вуглецевих нанотрубок формують композиційний матеріал як змішуванням в розчині полімеру з подальшим видаленням розчинника або змішуванням в розплаві полімеру, так і в процесі полімеризації з мономерів в присутності ВНТ.

При додаванні нанотрубок в кількості 0,1...0,3% в поліетилен модуль пружності та міцності властивості різко зростають. Такий же характер зміни пружності і міцності спостерігається практично у всіх полімерів: полістиролу, поліметилметакрилату, нейлону та ін. (рис. 3.3).



1- для безперервних вуглецевих одностінних нанотрубок;

2- для одностінних ВНТ з відношенням довжини до діаметра більше 1000; 3 - для одностінних ВНТ з відношенням довжини к діаметру більше 100; 4 - експериментальні дані для волокон діаметром 100 мкм

Рисунок 3.3 - Розрахункові та експериментальні дані залежності модуля пружності від процентного вмісту ВНТ в композиті на основі поліетилену.

Розробці нових нанокомпозиційних матеріалів з полімерною матрицею держава приділяє величезну увагу внаслідок низької щільності, високій питомій міцності, а також низької вартості, що дуже важливо при масовому виробництві.

Таким чином, наночастинки різного походження широко застосовуються у виробництві композиційних матеріалів з полімерною матрицею. При цьому розроблені композити володіють властивостями, недосяжними в звичайних полімерних матеріалах.

Глава 4 КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ

4.1 КЕРАМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ І КЛАСИФІКАЦІЯ КЕРАМІКИ

Кераміка відноситься до основних матеріалів, які справляють визначальний вплив на рівень і конкурентоспроможність промислової продукції. Цей вплив збережеться й у найближчому майбутньому. Увійшовши в техніку і технологію наприкінці 1960-х років ХХ століття, кераміка зробила дійсну революцію в матеріалознавстві, за короткий час ставши, за загальною думкою, третім промисловим матеріалом після металів і полімерів. Вона була першим конкурентоспроможним у порівнянні з металами класом матеріалів для використання при високих температурах. Основними розробниками і виробниками керамічних матеріалів є США і Японія. У таблиці 4.1 наведена класифікація основних видів кераміки.

Дослідження, проведене Національним бюро стандартів США, показало, що використання керамічних матеріалів дозволило до 2000 р. здійснити економію ресурсів країни в розмірі більше 3 млрд. доларів. Очікувана економія була досягнута, насамперед, за рахунок використання транспортних двигунів з деталями з кераміки, керамічних матеріалів для оброблення різанням і оптокераміки для передачі інформації. Крім прямої економії застосування кераміки дозволить знизити витрати дорогих і дефіцитних металів: титану і танталу в конденсаторах, вольфраму і кобальту в різальних інструментах, кобальту, хрому і нікелю в теплових двигунах.

Керамічна технологія передбачає наступні основні етапи: одержання вихідних порошків, консолідація порошків, тобто виготовлення компактних матеріалів, їхнє оброблення й контроль виробів.

При виробництві високоякісної кераміки з високою однорідністю структури використовують порошки вихідних матеріалів з розміром часток до 1 мкм. Процес одержання настільки високого ступеня дисперсності вимагає великих енерговитрат і є одним з основних етапів керамічної технології.

Таблиця 4.1 - Характеристика основних видів кераміки

Функціональний тип кераміки	Використовувані властивості	Застосування	Використовувані сполуки
1	2	3	4
Електрокераміка	Електропровідність, електроізоляційні, діелектричні і п'єзоелектричні властивості	Інтегральні схеми, конденсатори, вібратори, запальники, нагрівачі, термістори, транзистори, фільтри, сонячні батареї, тверді електроліти	BeO, MgO, Y ₂ O ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC, B ₄ C, TiC, CdS, титанати, Si ₃ N ₄
Магнетокераміка	Магнітні властивості	Голівки магнітного запису, магнітні носії, магніти	Магніто-м'які та магніто-тверді ферити
Оптокераміка	Прозорість, поляризація, флуоресценція	Лампи високого тиску, ІЧ прозорі вікна, лазерні матеріали, світловоди, елементи оптичної пам'яті, екрани дисплеїв, модулятори	Al ₂ O ₃ , MgO, Y ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃ , ThO ₂ , ZnS, CdS
Хемокераміка	Абсорбційна і адсорбційна здатність, каталітична активність, корозійна стійкість	Сорбенти, каталізатори та їхні носії, електроди (наприклад, паливних елементів), датчики вологості газів, елементи хімічних реакторів	ZnO, Fe ₂ O ₃ , SnO, SiO ₂ , MgO, BaS, CeS, TiB ₂ , ZrB ₂ , Al ₂ O ₃ , SiC, титаніди
Біокераміка	Біологічна сумісність, стійкість до біокорозії	Протези зубів, сугавів	Системи оксидів
Терموкераміка	Жароміцність, жаростійкість, вогнетривкість, теплопровідність, коефіцієнт термічного розширення (КТР), теплоємність	Вогнетриви, теплові труби, футерівка високотемпературних реакторів, електроди для металургії, теплообмінники, теплозахист	SiC, TiC, B ₄ C, TiB ₂ , ZrB ₂ , Si ₃ N ₄ , BeS, CeS, BeO, MgO, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , композити

1	2	3	4
Механокераміка	Твердість, міцність, модуль пружності, в'язкість руйнування, зносостійкість, тріботехнічні властивості, КТР, термостійкість	Кераміка для теплових двигунів, ущільнювальна, антифрикційна і фрикційна кераміки, різальний інструмент, прес-інструмент, напрямні та інші зносостійкі деталі	Si_3N_4 , ZrO_2 , SiC , TiB_2 , ZnB_2 , TiC , TiN , WC , B_4C , Al_2O_3 , BN , композити
Ядерна кераміка	Радіаційна стійкість, жароміцність, жаростійкість, перетин захоплення нейтронів, вогнетривкість, радіоактивність	Ядерне паливо, футерівка реакторів, екрануючі матеріали, поглиначі випромінювання, поглиначі нейтронів	UO_2 , UO_2 – PuO_2 , UC , US , ThS , SiC , B_4C , Al_2O_3 , BeO
Надпровідна кераміка	Електропровідність	Лінії електропередач, МГД-генератори, накопичувачі енергії, інтегральні схеми, залізничний транспорт на магнітній підвісці, електромобілі	Оксидні системи: La -Ba - Cu-O La -Sr - Cu-O Y- Ba - Cu-O

Подрібнювання здійснюється механічним шляхом за допомогою молоткових тіл, а також шляхом розпилення подрібнюваного матеріалу у рідкому стані, осадженням на холодних поверхнях з парогазової фази, віброкавітаційною дією на частки, що перебувають у рідині, за допомогою високотемпературного синтезу, що самопоширюється, та іншими методами. Для надтонкого розмолу (частки менше 1 мкм) найбільш перспективні вібраційні млини або атритори.

Консолідація керамічних матеріалів складається з процесів формування і спікання.

Розрізняють три основні групи методів формування:

1. Пресування під дією стискаючого тиску, при якому відбувається ущільнення порошку за рахунок зменшення пористості.

2. Пластичне формування витисненням прутків і труб через мундштук (екструзія) формувальних мас з пластифікаторами, які збільшують їхню плинність.

3. Шлікерне лиття для виготовлення тонкостінних виробів будь-якої складної форми, у якому для формування використовують рідкі суспензії порошків.

При переході від пресування до пластичного формування та шлікерного лиття збільшуються можливості виготовлення виробів складної форми, однак ускладнюється процес сушіння виробів і видалення пластифікаторів з керамічного матеріалу. Тому для виготовлення виробів порівняно простої форми перевага віддається пресуванню, а більше складної - екструзії та шлікерному литтю.

При спіканні окремі частки порошків перетворюються в моноліт і формуються остаточні властивості кераміки. Процес спікання супроводжується зменшенням пористості й усадкою.

Застосовують пічі для спікання при атмосферному тиску, установки гарячого ізостатичного пресування (газостати), преси гарячого пресування із зусиллям пресування до 1500 кН. Температура спікання залежно від складу може становити до 2000...2200°C.

Часто застосовуються складні методи консолідації, які поєднують формування зі спіканням, а в деяких випадках - синтез сполуки, що утворюється, з одночасним формуванням і спіканням.

Оброблення кераміки і контроль є основними складниками в балансі вартості керамічних виробів. За деякими даними, вартість вихідних матеріалів і консолідації становить усього лише 11% (для металів 43 %), у той час як на оброблення припадає 38 % (для металів 43 %), а на контроль 51 % (для металів 14%). До основних методів оброблення кераміки відносяться термічна обробка і розмірне оброблення поверхні. Термічна обробка кераміки проводиться з метою кристалізування межзеренної склофазы. При цьому на 20...30% підвищуються твердість і в'язкість руйнування матеріалу.

Більшість керамічних матеріалів важко піддається механічному обробленню. Тому основною умовою керамічної технології є одержання при консолідації практично готових виробів. Для доведення поверхонь керамічних виробів застосовують абразивне оброблення алмазними кругами, електрохімічне, ультразвукове і лазерне оброблення. Ефективне застосування захисних покриттів, що

дозволяють залікувати найдрібніші поверхневі дефекти - нерівності, риси тощо.

Для контролю керамічних деталей найчастіше використовують рентгенівську і ультразвукову дефектоскопію.

Враховуючи, що більшість керамічних матеріалів має низькі в'язкість і пластичність і відповідно низьку тріщиностійкість, для атестації виробів застосовують методи механіки руйнування з визначенням коефіцієнта інтенсивності напружень K_{Ic} . Одночасно будують діаграму, що показує кінетику зростання дефекту.

Кількісно в'язкість руйнування кристалічної кераміки та скла становить близько $1...2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, у той час як для металів значення K_{Ic} значно вище (більше $40 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Міцність хімічних міжатомних зв'язків, завдяки якій керамічні матеріали мають високу твердість, хімічну і термічну стійкість, одночасно обумовлює їхню низьку здатність до пластичного деформування і схильність до крихкого руйнування.

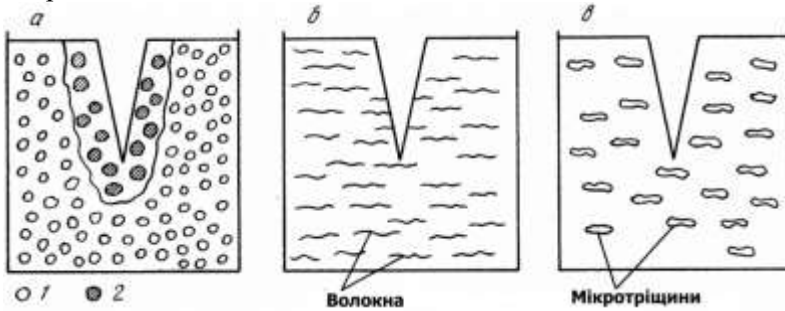
Можливі два підходи до підвищення в'язкості руйнування керамічних матеріалів. Один з них - традиційний, пов'язаний з удосконалюванням способів подрібнювання і очищення порошків, їхнього ущільнення і спікання. Другий підхід полягає в гальмуванні зростання тріщин під навантаженням. Існує кілька способів рішення цієї проблеми.

Один з них заснований на тому, що в деяких керамічних матеріалах, наприклад, у діоксиді цирконію ZrO_2 , під тиском відбувається перебудова кристалічної структури. Вихідна тетрагональна структура ZrO_2 переходить у моноклінну, що має на 3...5 % більший об'єм.

Розширюючись, зерна ZrO_2 стискають тріщину, і вона втрачає здатність до поширення (рис.4.1,а). При цьому опір крихкому руйнуванню зростає до $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Другий спосіб (рис. 4.1, б) полягає у створенні композиційного матеріалу за рахунок уведення в кераміку волокон з більш міцного керамічного матеріалу, наприклад карбіду кремнію SiC . Тріщина, що розвивається, на своєму шляху зустрічає волокно і далі не поширюється. Опір руйнуванню склокераміки з волокнами SiC зростає до $18...20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, істотно наближаючись до відповідних значень для металів.

Третій спосіб полягає в тому, що за допомогою спеціальних технологій весь керамічний матеріал пронизують мікротріщинами (рис.4.1, в). При зустрічі основної тріщини з мікротріщиною кут у вістрі тріщини зростає, відбувається затуплення тріщини, і вона далі не поширюється.



1 - тетрагональний ZrO_2 ; 2 - моноклінний ZrO_2 .

Рисунок 4.1 - Схема зміцнення конструкційної кераміки включеннями ZrO_2 (а), волокнами (б) і дрібними тріщинами (в)

Певний інтерес становить фізико-хімічний спосіб підвищення надійності кераміки. Він реалізований для одного з найперспективніших керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію Si_3N_4 . Спосіб ґрунтується на утворенні певного стехіометричного складу твердих розчинів оксидів металів у нітриді кремнію, які одержали назву сіалонів. Прикладом високоміцної кераміки, що утворюється в цій системі, є сіалони складу $Si_{3-x}Al_xN_{4-x}O_x$, де x змінюється від 0 до 2,1. Одержують сіалони спіканням при 2020 K і вище в нейтральній атмосфері або гарячим пресуванням сумішей нітридів алюмінію і кремнію, оксиду алюмінію і діоксиду кремнію, а також магнійалюмінієвої шпінелі. Важливими властивостями сіалонкової кераміки є надзвичайно високі механічні властивості та стійкість до окиснювання при високих температурах, значно вища, ніж у нітриду кремнію.

4.2 ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Принциповими недоліками кераміки є її крихкість і складність оброблення. Керамічні матеріали погано працюють в умовах механічних або термічних ударів, а також циклічних умов навантажування. Їм властива висока чутливість до надрізів. У той же час керамічні матеріали мають високу жароміцність, чудову корозійну стійкість і малу теплопровідність, що дозволяє з успіхом їх використовувати як елементи теплового захисту.

При температурах вище 1000°C кераміка міцніше будь-яких сплавів, у тому числі й суперсплавів, а опір повзучості й жароміцності її вище.

До основних областей застосування керамічних матеріалів відносяться різальний інструмент, деталі двигунів внутрішнього згоряння й газотурбінних двигунів та ін.

Різальний керамічний інструмент. Різальна кераміка характеризується високою твердістю, у тому числі при нагріванні, зносостійкістю, хімічною інертністю до більшості металів у процесі різання. За комплексом цих властивостей кераміка істотно перевищує традиційні різальні матеріали - швидкорізальні сталі та тверді сплави (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 - Порівняльні значення властивостей інструментальних матеріалів

Властивість	Швидкорізальна сталь	Твердий сплав	Кераміка на основі Al_2O_3
Твердість за Виккерсом, HV	850	1700	2100
Температура розм'якшення, °C	550	1100	1500
Температура початку утворення окалини, °C	800	800	—

Високі властивості різальної кераміки дозволили істотно підвищити швидкості механічного оброблення сталі і чавуну (табл. 4.3).

Для виготовлення різального інструменту широко застосовується кераміка на основі оксиду алюмінію з добавками діоксиду цирконію, карбідів і нітридів титану, а також на основі безкисневих сполук - нітриду бору з кубічною ґраткою (β -BN), звичайно називаного кубічним нітридом бору, і нітриду кремнію Si_3N_4 . Різальні елементи на основі кубічного нітриду бору залежно від технології одержання, що випускають під назвами ельбор, боразон, композит 09 та ін., мають твердість, близьку до твердості алмазного інструмента, і зберігають стійкість до нагрівання на повітрі до 1300...1400°C. На відміну від алмазного інструмента кубічний нітрид бору хімічно інертний стосовно сплавів на основі заліза. Його можна використовувати для чорнового і чистового точіння загартованих сталей і чавунів практично будь-якої твердості.

Таблиця 4.3 - Порівняльні значення швидкостей різання при загостренні керамічним інструментом й інструментом із твердого сплаву

Оброблюваний матеріал	Твердість	Швидкість різання м/хв інструментом, оснащеним	
		керамікою	твердим сплавом
Вуглецева сталь	150...250 HB	250...300	100...200
Легована сталь	46...56 HRC	100...160	25...65
Сірий чавун	120...240 HB	300...400	100...200
Високоміцний чавун	160...300 HB	200	50...100

Склад і властивості основних марок різальної кераміки наведені в таблиці 4.4.

Різальні керамічні пластини використовуються для оснащення різних фрез, токарних різців, розточувальних голівок, спеціального інструмента.

Керамічні двигуни. З другого закону термодинаміки випливає, що для підвищення ККД будь-якого термодинамічного процесу

необхідно підвищувати температуру на вході в енергетичний перетворювальний пристрій: $\text{ККД} = 1 - T_2/T_1$, де T_1 , T_2 - температури відповідно на вході й виході енергетичного перетворювального пристрою. Чим вище температура T_1 , тим більше ККД. Однак максимально припустимі температури визначаються теплостійкістю матеріалу. Конструкційна кераміка допускає застосування вищих температур у порівнянні з металом і тому є перспективним матеріалом для двигунів внутрішнього згоряння і газотурбінних двигунів. Крім вищого ККД двигунів за рахунок підвищення робочої температури перевагами кераміки є низькі густина і теплопровідність, підвищені термо - і зносостійкість. Крім того, при її використанні знижуються або відпадають витрати на систему охолодження.

Таблиця 4.4 - Властивості основних марок різальної кераміки

Фірма-виробник	Марка	Склад основної фази	Твердість		Міцність при згині, МПа	Густина, г/см ³	Середній розмір зерен, мкм
			HRA	HV			
ВНДІТС (Україна)	ВО -13	Al ₂ O ₃	92	—	450...500	3,96	1...3
	ВОК-60	Al ₂ O ₃ + TiC	94	—	600...650	4,25	1...3
"Feldniuhle" (ФРН)	SN60	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	2200	600	3,97	2
	SN20	Al ₂ O ₃ + TiC	—	2100	600	4,28	2
	SN100	Si ₃ N ₄ + Y ₂ O ₃	—	1700	800	3,30	—
"Hertel" (ФРН)	AC5	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	1700	500	4,00	1,8
	MC2	Al ₂ O ₃ + TiC	—	2000	—	4,25	—
	HC1	Si ₃ N ₄	—	1500	800	3,30	—
"Sandvik Ceramant" (Швеція)	CC620	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	—	1650	—	—	2-3
	CC650	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO	—	1800	400...500	4,27	—
	CC680	Si ₃ N ₄	91,2	1500	—	—	—
"Krupp-Widia" (ФРН)	Widalox	Al ₂ O ₃ + ZrO ₂ + TiO	—	1730	650	4,12	—
"NGK" (США)	CX2	Al ₂ O ₃ + TiN	—	—	750	4,15	—
Україна	Ельбор	BN	—	—	700	3,45	—

Разом з тим слід зазначити, що в технології виготовлення керамічних двигунів залишається низка невирішених проблем. До них, насамперед, відносяться проблеми забезпечення надійності, стійкості до термічних ударів, розроблення методів з'єднання керамічних деталей з металевими та пластмасовими.

Найбільш ефективне застосування кераміки для виготовлення дизельних адіабатних поршневих двигунів, які мають керамічну ізоляцію, і високотемпературних газотурбінних двигунів.

Конструкційні матеріали адіабатних двигунів повинні бути стійкі в області робочих температур 1300...1500K, мати міцність при згині σ_{zg} не менше 800 МПа і коефіцієнт інтенсивності напружень не менше 8 МПа·м^{1/2}. Цим вимогам найбільшою мірою задовільняють кераміки на основі діоксиду цирконію і нітриду кремнію. Найширше роботи по керамічним двигунам проводяться в Японії та США. Японська фірма "Isuzu Motors Ltd" освоїла виготовлення форкамери та клапанного механізму адіабатного двигуна, фірма "Mazda Motors Ltd" - форкамери й пальця штовхача.

Компанія "Nissan" (Японія) однієї з перших повідомила про серійне застосування турбокомпресорів з роторами з Si₃N₄, що виготовляються фірмою "NGK Insulators". Цими турбокомпресорами, починаючи з 1985 року, комплектувалися двигуни спортивних легкових автомобілів марки "Fairlady".

Переваги керамічних роторів перед металевими в турбокомпресорах дизельних двигунів полягають у наступному:

- менша інерційність і краща приймальність при низьких швидкостях;
- менша товщина стінки корпусу турбокомпресора у зв'язку зі зниженням маси обертового ротора;
- скорочення витрат дефіцитних металів (хрому, нікелю, молібдену);
- вища температура застосування;
- потенційне скорочення вартості при масовому виробництві.

Компанія "Cammin Engine" (США) освоїла альтернативний варіант двигуна вантажівки з плазмовими покриттями з ZrO₂, нанесеними на днище поршня, внутрішню поверхню циліндра, впускні й випускні канали. Економія палива на 100 км шляху склала більше 30 %.

Фірма "Isuzu" (Японія) повідомила про успішну розробку керамічного двигуна, що працює на бензині та дизельному паливі.

Двигун дозволяє розвивати швидкість до 150 км/год, коефіцієнт повноти згоряння палива на 30...50% вище, ніж у звичайних двигунів, а маса на 30 % менше.

Конструкційній кераміці для газотурбінних двигунів, на відміну від адіабатного двигуна, не потрібна низька теплопровідність. Враховуючи на те, що керамічні деталі газотурбінних двигунів працюють при вищих температурах, вони повинні зберігати міцність на рівні 600 МПа при температурах до 1470...1670 К (у перспективі до 1770...1920 К) при пластичній деформації не більше 1% за 500 год. роботи. В якості матеріала для таких відповідальних деталей газотурбінних двигунів, як камера згоряння, деталі клапанів, ротор турбокомпресора, статор, використовують нітриди і карбіди кремнію, що мають високу теплостійкість.

Підвищення тактико-технічних характеристик авіаційних двигунів неможливо без застосування керамічних матеріалів.

Кераміка з успіхом використовується для виготовлення підшипників. Високі робочі температури та зносостійкість керамічних матеріалів дозволяють підвищити швидкохідність обертання роторів, знизити вимоги до змащення й охолодження. Важливими чинниками є також немагнітність, корозійна стійкість і електроізоляційні властивості керамічних матеріалів. Використовуються в основному нітридкремнієві матеріали з $K_{1c} > 8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, твердістю за Виккерсом 12000 Н/мм², модулем пружності $> 210 \text{ ГПа}$, густиною $< 4 \text{ г/см}^3$, межею міцності при згині $> 700 \text{ МПа}$, робочою температурою $\leq 800^\circ\text{C}$.

Гібридні підшипники з тілами кочення з такої кераміки мають в 3...10 разів вищу довговічність, в 10 разів вищу зносостійкість, робочу температуру до 600°C . Такий підшипник, наприклад, був випробуваний на двигуні "Harpoon" (VSTT) і відпрацював 50 хв. при частоті обертання 39000 об/хв. і відсутності змащення. Гібридний підшипник коштує трохи дорожче, ніж сталевий, однак за рахунок виключення системи змащування може бути досягнута істотна економія. Низка фірм, зокрема "ESK" (ФРН), серійно випускає суцільнокерамічні підшипники.

Кераміка спеціального призначення. До кераміки спеціального призначення відносяться надпровідна кераміка, кераміка для виготовлення контейнерів з радіоактивними відходами,

броньового захисту військової техніки та теплового захисту головних частин ракет і космічних кораблів.

Контейнери для зберігання радіоактивних відходів. Одним зі стримуючих чинників розвитку ядерної енергетики є складність поховання радіоактивних відходів. Для виготовлення контейнерів застосовують кераміку на основі V_2O_3 і карбіду бору B_4C у суміші з оксидом свинцю PbO або сполуками типу $2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$. Після спікання такі суміші утворюють щільну кераміку з малою пористістю. Вона характеризується сильною поглинаючою здатністю стосовно ядерних часток - нейтронів й γ -квантів.

Удароміцна броньова кераміка. Уперше броньова кераміка була використана в авіації армії США під час війни у В'єтнамі. З тих пір безперервно зростає застосування арміями різних країн броні з кераміки в комбінації з іншими матеріалами для захисту сухопутних бойових машин, кораблів, літаків і вертольотів. За різними оцінками зріст застосування броньового керамічного захисту становить близько 5...7% у рік. Одночасно спостерігається зростання виробництва композиційної броні для індивідуального захисту сил охорони правопорядку, обумовлений зростанням злочинності та актів тероризму.

За своєю природою керамічні матеріали є крихкі. Однак при високій швидкості навантажування, наприклад, у випадку вибухового удару, коли ця швидкість перевищує швидкість руху дислокацій у металі, пластичні властивості металів не будуть грати ніякої ролі, і їхня поведінка буде такою ж крихкою, як у кераміки. У цьому конкретному випадку кераміка істотно міцніше металу.

Важливими властивостями керамічних матеріалів, які обумовили їхнє застосування як броня, є високі твердість, модуль пружності, температура плавлення (розкладання) при в 2...3 рази меншій густині. Збереження міцності при нагріванні дозволяє використати кераміку для броньопропалювальних снарядів.

Як критерій придатності матеріалу для броньового захисту M може бути використане наступне співвідношення:

$$M = EH_K \sigma_B T_{\text{пл}} / \gamma, \quad (4.1)$$

де E – модуль пружності, ГПа; H_K – твердість за Кнупом, ГПа; σ_B – границя міцності, МПа; $T_{\text{пл}}$ – температура плавлення, К; γ – щільність, г/см³.

У таблиці 4.5 наведені основні властивості широко застосовуваних броньових керамічних матеріалів у порівнянні з властивостями броньової сталі. Найвищі захисні властивості мають матеріали на основі карбіду бору. Їхнє масове застосування стримується високою вартістю методу пресування. Тому плитки з карбіду бору використовують при необхідності суттєвого зниження маси броньового захисту, наприклад, для захисту крісел і автоматичних систем керування вертольотів, екіпажа і десанту. Кераміку з дибориду титану, яка має найбільшу твердість і модуль пружності, застосовують для захисту від важких бронебійних і броньопропалюючих танкових снарядів.

Таблиця 4.5 - Властивості удароміцної кераміки

Матеріал	Густина γ , г/см ³	Твердість за Кнупом H_K , ГПа	σ_v , МПа	E , ГПа	$T_{пл}$, К	Критерій бронестой- кості M , $((ГПа \cdot м)^3 \cdot К)/кг$
Гарячепресований карбід бору B_4C	2,5	30	300	450	3300	$5,3 \cdot 10^3$
Гарячепресований диборид титану TiB_2	4,5	33	350	570	3400	$5,0 \cdot 10^3$
Карбід кремнію SiC	3,1	21	200	410	3300	$1,8 \cdot 10^3$
Спечений оксид алюмінію Al_2O_3	3,9	18	370	390	2320	$1,5 \cdot 10^3$
Броньова сталь	7,8	3,5	3000	210	1950	$0,5 \cdot 10^3$

Для масового виробництва кераміки найперспективнішим є порівняно дешевий оксид алюмінію. Кераміку на його основі

використовують для захисту живої сили, сухопутної і морської військової техніки.

За даними фірми "Morgan M.Ltd" (США), пластина з карбіду бору товщиною 6,5 мм або з оксиду алюмінію товщиною 8 мм зупиняє кулю калібром 7,62 мм, що летить зі швидкістю більше 800 м/с при пострілі в упор. Для досягнення того ж ефекту сталеві броня повинна мати товщину 10 мм при більшій в 4 рази масі.

Найефективнішим є застосування композиційної броні, що складається з декількох різнорідних шарів. Зовнішній керамічний шар сприймає основне ударне і теплове навантаження, подрібнюється на дрібні частки і розсіює кінетичну енергію снаряду. Залишкова кінетична енергія снаряду поглинається пружним деформуванням підкладки, якою може слугувати сталь, дюралюміній або кевларова тканина в декілька шарів. Ефективним є покриття кераміки легкоплавким інертним матеріалом, який відіграє роль своєрідного змащення й трохи змінює напрямок снаряду, що забезпечує рикошет.

Конструкція керамічної броні наведена на рисунку 4.2. Бронепанель складається з окремих послідовно з'єднаних керамічних пластин розміром 50х50 або 100х100 мм. Для захисту від бронебійних куль калібром 12 мм використовують пластини з Al_2O_3 товщиною 15 мм і 35 шарів кевлару, а від куль калібром 7,62 мм, що перебувають на озброєнні НАТО, - пластини з Al_2O_3 товщиною 6 мм і 12 шарів кевлару.



а, б - складені елементи бронепанелі для захисту від куль різного калібру; в - фрагмент бронепанелі, складеної з елементів а і б;

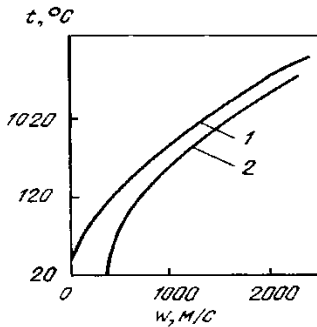
1 - бронебійна куля калібру 12,7 мм; 2 - куля калібру 7,62 мм;

3 - захисне покриття частково зняте.

Рисунок 4.2 - Конструкція керамічної бронепанелі

Під час війни в Перській затоці широке використання армією США керамічної броні з Al_2O_3 , SiC і B_4C показало її високу ефективність. Для броньового захисту також є перспективним застосування матеріалів на основі AlN , TiB_2 і поліамідних смол, армованих керамічними волокнами.

Кераміка в ракетно-космічному машинобудуванні. При польоті в щільних шарах атмосфери головні частини ракет, космічних кораблів, кораблів багаторазового використання, нагріваються до високої температури. На рисунку 4.3 показана залежність температури нагрівання головних частин літальних апаратів від швидкості їхнього польоту. Матеріали для теплового захисту повинні мати високу теплостійкість і міцність в сполученні з мінімальними значеннями коефіцієнта термічного розширення, теплопровідності та густини.



1 - над рівнем моря;
2 - на висоті 12 000 м над рівнем моря.

Рисунок 4.3 - Орієнтовна залежність температури лобових поверхонь головних частин ракет від швидкості їхнього руху

Фірма "Lockheed" (США) використовує матеріали багаторазового захисту класу НТР (Higt Ternal Perfomance) для повітряно-космічних літаків. Матеріали НТР становлять суміш волокон SiO_2 і Al_2O_3 з змістом останнього 30 %, випускаються в діапазоні густини від 0,1 до 1,0 г/см³ і мають підвищені в порівнянні з матеріалами попереднього покоління міцність і температуру експлуатації. Указуються такі області застосування, крім космічних кораблів типу "Шаттл", як великі антени і відбивачі міліметрового діапазону, пасивна теплоізоляція криогенних баків, захист від лазерного враження і ін. Надалі фірма "Lockheed" при розробленні нових систем багаторазового захисту передбачає основну увагу приділяти вуглець-вуглецевим матеріалам.

Дослідницький центр НАСА США (NASA Ames Research Centre) розробив склади теплозахисних волокнистих керамічних плит, призначених для космічних кораблів багаторазового використання. Властивості плит ряду складів наведені в таблиці 4.6. Середній діаметр волокон 3-11 мкм.

Таблиця 4.6 - Склади та властивості теплозахисних плит з волокнистої кераміки для космічних кораблів багаторазового використання

Марка матеріалу	Склад, % (за масою)			$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{кПа}$	Густина $\gamma, \text{г/см}^3$	Температура поверхні теплозахисту, К	Абляція* за 60 с, м	Середня швидкість віднесення, м/с
	SiO ₂	Боросилікатне скло	Al ₂ O ₃						
FRCI	78	22	—	7,2	1800	0,18...0,22	1670...1733	0,012...0,014	$3,9 \cdot 10^{-3}$
AETB12-20	68	12	20	10,1	2800	0,17...0,18	1670...1790	0,02...0,03	$2,3 \cdot 10^{-3}$
НТР16-22	78	—	22	9,9	—	0,22...0,27	1730	0,025	—
* Абляція (від лат. ablatio - віднімання, віднесення) - віднесення маси з поверхні твердого тіла потоком гарячих газів.									

Для підвищення міцності, відбивної здатності та абляційних характеристик зовнішньої поверхні теплозахисних матеріалів їх покривають шаром емалі товщиною близько 300 мкм. Емаль, що містить SiC або 94% SiO₂ і 6% B₂O₃, у вигляді шликеру наносять на поверхню, а потім піддають спіканню при 1470 К. Плити з покриттями використовують у тих місцях космічних кораблів, балістичних ракет і гіперзвукових літаків, які найбільш нагріваються. Вони витримують до 500 десятихвилинних нагрівань в електродуговій плазмі при температурі 1670 К.

Роботи по керамічним матеріалам в усім світі різко розширюються. Якщо обсяг випуску конструкційної кераміки в 1995 р. у США склав 1160 млн. дол., то в 2000 р. він виріс до 2645 млн. дол.

Глава 5 ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Величезна роль нанотехнологій в даний час обумовлена не стільки вже досягнутими результатами і конкретними застосуваннями, а безліччю потенційних додатків, які дозволяють переоцінити багато пріоритетів в науці і техніці.

Прогноз можливих областей використання НТ представлений на рисунку 5.1.



Рисунок 5.1. - Прогноз економічних та соціальних наслідків впровадження нанотехнологій

У звичайних кристалічних матеріалах зростання міцності супроводжується падінням пластичності, в матеріалах нанометрового діапазону така залежність відсутня. Завдяки збільшенню поверхонь розділу зерен і інтенсивним зернограничним процесам наноматеріали володіють не тільки високою міцністю, але і значною пластичністю.

Наноструктурні композити Cu/Nb характеризує повне придушення механізму крихкого руйнування дроту, що розтягується при температурі рідкого гелію. Цей факт є несподіваним, оскільки відомо, що метали з ОЦК-структурою, зокрема Nb, піддаються крихкому руйнуванню при низьких температурах. Наноструктурні композити Cu/Nb демонструють значне підвищення міцності і пластичності при деформації (деформаційне зміцнення). Їх межа міцності при розтягуванні складає близько 2 ГПа, а відносне подовження дорівнює 10%.

Високоміцний стан з межею міцності понад 800 МПа було реалізовано в наноструктурних алюмінієвих сплавах, що дозволяє отримувати характеристики міцності більш високі, ніж у сталей.

Ці результати показують, що при переході до наноструктурних матеріалів можливе досягнення значень характеристик міцності і пластичності значно більших, ніж у сучасних конструкційних матеріалів (рис. 5.2).



Рисунок 5.2. - Схема впливу розміру структурних елементів на міцність і пластичність

Нанотехнологія повинна принципово змінити методи виготовлення матеріалів і пристроїв. Можливість синтезувати наномасштабні елементи структури з точно регульованими розмірами і складом, а потім збирати такі елементи в більш великі структури, що

володіють унікальними властивостями і функціями, призведе до революційних змін у багатьох галузях матеріалознавства і промисловості. Використання наноструктур дозволить отримувати більш легкі і міцні матеріали з програмованими характеристиками, знизити вартість експлуатації пристроїв завдяки підвищенню їх якості, створити види обладнання, засновані на нових принципах.

Перспективним напрямком використання наноматеріалів є введення їх в рідкий розплав, а також добавка ультрадисперсних порошків до звичайних порошків при їх пресуванні і спіканні.

При отриманні порошкової нікель-молібденової сталі в твердому стані заміна карбонильного нікелю на його ультрадисперсний порошок підвищила міцність виробів в 1,5 рази, а їх пластичні властивості - в 4 рази. Добавка ультрадисперсного порошку складу 0,5% Ni + 0,5-1% Cu + 0,3% Z до порошку сталі ПХ17Н2 дозволяє отримувати порошкову сталь з ударною в'язкістю $1,1...1,15 \text{ МДж/м}^2$, що наближається до рівня литої сталі і в 1,5 рази перевищує рівень ударної в'язкості для кованої сталі Х17Н2. Пористість сталі знижується при введенні такої добавки з 10 до 5...6%, твердість зростає в 1,5 рази, досягаючи значень 1,2...1,6 ГПа.

Процес подрібнення структурних складових сплавів на макро- і мікрорівні називають модифікуванням. Процес модифікування передбачає два механізми запровадження в металевий розплав частинок: по першому механізму – або ті, що служать самостійними центрами кристалізації, або утворюють такі в результаті взаємодії з розплавом; по другому механізму - блокують ріст кристалічних утворень, що виникають в охолоджуємому розплаві.

Результатом модифікування неметалевих композицій є поліпшення технологічних властивостей на стадії отримання виробів, а також збільшення міцності і пластичних характеристик готових виробів, особливо в разі застосування для цієї мети нанопорошкових матеріалів.

Металеві нанопорошки додають до моторних мастил для відновлення поверхонь, що труться. Наноматеріали використовують в якості надміцних конструкційних матеріалів і зносостійких покриттів. Плівкові наноматеріали плоскої і складної форми з магнітом'яких сплавів застосовуються для відеоголовок відеомагнітофонів, істотно перевершуючи за службовими властивостями традиційні матеріали.

Наноматеріали широко використовуються в захисних системах поглинання ВЧ і рентгенівського випромінювань, в якості каталізаторів (чому сприяє величезна, близько $5 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ питома поверхня нанопорошків). В атомній енергетиці таблетки ТВЕЛів виготовляються з ультрадисперсних порошків UO_2 .

5.1. ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ В ТРАНСПОРТНОМУ МАШИНОБУДУВАННІ

5.1.1. АВІАЦІЙНА ТА КОСМІЧНА ТЕХНІКА

Сучасні композиційні матеріали знайшли застосування в першу чергу в авіаційній і космічній техніці, для яких найбільш важливим є зниження маси конструкцій при одночасному підвищенні їх міцності і жорсткості.

Перспективність використання композиційних матеріалів в різних галузях техніки визначається широким спектром їх самих різних властивостей. Високі міцність і питома жорсткість, мала чутливість до концентраторів напруг і високий опір втомному руйнуванню, жароміцність, зносостійкість, електропровідність, а також електроізоляційні, антифрикційні, теплозахисні, ерозійно-стійкі, радіопрозорі, радіопоглинаючі, енергоємні і інші властивості - такий далеко не повний перелік найважливіших характеристик цих матеріалів.

Заданий рівень зазначеного комплексу механічних, фізичних та інших властивостей формується в процесі виготовлення - конструювання матеріалу безпосередньо з компонентів. Варіацією числа, об'ємного співвідношення компонентів і зміною структури армування можна в широких межах цілеспрямовано змінювати і регулювати властивості і створювати принципово нові матеріали з таким поєднанням характеристик, яке недосяжне в традиційних матеріалах. Наприклад, за даними конструкторів, застосування боралюмінієвого композиційного матеріалу в планері літака F-106A (M-2) дозволило б знизити його масу з 3860 до 2990 кг, тобто на 23%, в тому числі масу фюзеляжу і стабілізатора на 28%, крил - на 25% і елеронів - на 11%. Зниження маси дозволить збільшити на 115% корисне навантаження літака без зменшення швидкості і дальності

польоту і підвищити його швидкісні можливості. Загальна маса деталей з боралюмінія при цьому становитиме близько 1500 кг.

Вельми перспективним є застосування нанокомпозиційних матеріалів в важких транспортних і надзвукових пасажирських літаках. Застосування таких матеріалів в кількості до 30% дозволить знизити масу літака на 15...20%.

Про ефективність застосування композиційних матеріалів в авіаційній техніці можна судити на прикладі їх використання в конструкції літака ІЛ-62. За даними дослідників, їх використання може забезпечити зниження злітної маси при збереженні льотних характеристик на 17%; збільшення дальності польоту при збереженні злітної маси на 15%.

Важливою сферою використання композиційних матеріалів, як вказувалося, є теплонавантажені деталі газотурбінних двигунів для транспортних і енергетичних установок. До найбільш теплонавантажених деталей газових турбін відносяться робочі і соплові лопатки турбіни, так як вони приймають на себе удар гарячих газів, температура яких часто перевищує температуру плавлення сучасних жароміцних сплавів. Найбільш жароміцні старіючі нікелеві сплави можуть працювати при температурі тільки до 1050°C. Для них температура 1100°C становить 0,8 і є, мабуть, граничною, тоді як дисперснозміцнені композиційні матеріали при температурі 1200°C здатні довго і ефективно протистояти значним навантаженням, але тільки в тому випадку, коли виконуються три умови:

- 1) спеціальне конструювання деталей і вузлів конструкцій з урахуванням особливостей властивостей цих матеріалів;
- 2) створення спеціальної технології виготовлення деталей, оскільки способи виготовлення деталей з традиційних сплавів неприйнятні для композиційних матеріалів;
- 3) здійснення контролю технологічного процесу і якості вихідних матеріалів і виробів на основних етапах їх виготовлення для забезпечення надійності матеріалів при тривалій експлуатації.

Успіхи металознавства привели до створення методів, які поєднують внутрішньофазовий наклеп і механічне зміцнення пластичною деформацією. Ці методи, реалізовані у великій гамі різних прийомів термомеханічної обробки, дозволяють отримати сталі з міцністю до 3000 МПа. Однак області застосування цих сталей дуже обмежені, так як з підвищенням міцності різко зростає чутливість

сталей і сплавів до концентраторів напруг, істотно знижується корозійна стійкість і особливо опір корозії під напругою, що, природно, зменшує міцність і надійність деталей, виготовлених з таких матеріалів.

Традиційні високоміцні сплави, як правило, мають низьку пластичність, високу чутливість до концентраторів напруг і порівняно малий опір втомного руйнування. Композиційні волокнисті матеріали, володіючи більш високою межею міцності, ніж високоміцні сплави, мають, однак, меншу чутливість до концентраторів напруг і більший опір втомному руйнуванню. Це пояснюється тим, що у матеріалів різний механізм розвитку тріщин. У традиційних ізотропних високоміцних сталях і сплавах розвиток тріщин йде прогресуючим темпом, швидкість утворення тріщин зростає в міру залучення в осередок утворення тріщини все більших елементів структури - зерен, дендритів тощо.

У композиційних матеріалах інший механізм розвитку тріщин. Тріщина зазвичай виникає в матриці і, розвиваючись, зустрічає перешкоди на кордоні розділу матриця - волокно. Волокна гальмують розвиток тріщин, і настає період відносної стабільності, протягом якого припиняється розвиток тріщин.

Аналізуючи характер руйнування композиційних матеріалів, слід зазначити, що останній являє собою ряд послідовних дискретних етапів, кожен з яких відрізняється від іншого перерозподілом напружень між армуючими волокнами.

Волокнисті композиційні матеріали, що складаються з почерговим регулярним чином армуючих волокон в пластичній матриці, мають досить високу в'язкість руйнування.

Таким чином, в композиційній системі поєднуються дві протилежні властивості, необхідні для конструкційних матеріалів - висока межа міцності і достатня в'язкість руйнування. Висока міцність досягається за рахунок використання тендітних високоміцних волокон, а достатня в'язкість руйнування обумовлена пластичною матрицею і специфічним механізмом розсіювання енергії руйнування композиції. Крім того, в композиційних матеріалах вона збільшується на 100...200%. Це дозволяє істотно знизити матеріаломісткість конструкцій.

З композиції з металевою матрицею найбільш перспективними вважаються алюміній, магній та їх сплави, зміцнені волокнами бору і

вуглеграфіта. Розроблені і випробувані вентиляторні і компресорні лопатки з композиційного матеріалу алюміній-борсік, маса яких на 40% менше маси аналогічних лопаток з титанових сплавів.

Алюмінієві сплави, зміцнені вуглеграфітовими волокнами, можуть знайти застосування для виготовлення компресорних лопаток, елементів жорсткості, панелей, стрингерів, кріогенних ємностей та пов'язаних з ними конструкцій. При використанні композиційних матеріалів масу гарячої секції авіаційних двигунів можна знизити на 33...45%, а масу оболонок паливних баків ракет на 14% при виготовленні їх з матеріалу алюміній-сталь.

5.1.2 АВТОМОБІЛЬНА ПРОМИСЛОВІСТЬ

Автомобільна промисловість, яка є однією з найбільш важливих галузей виробництва, вже зараз серйозно зацікавлена в НТ і активно вивчає можливості впровадження нових матеріалів і технологій. НТ в автомобілебудуванні може бути пов'язана з вирішенням безлічі проблем і технічних завдань, що відносяться до ходової частини, ваги конструкції і динаміці руху, кондиціонування і зниження вихлопу шкідливих речовин, зменшення зносу, можливостям вторинної переробки, розвитку інформаційних систем (наприклад, контроль обстановки на дорогах, комунікації і т.п.).

Великі перспективи має впровадження прозорих багатошарових наноматеріалів. Зокрема, що наносяться на скло металеві покриття товщиною в кілька нанометрів можуть одночасно відбивати інфрачервоне випромінювання і надавати склу додаткову термостійкість. Для затемнених внутрішніх стекол в автомобілях можна навіть використовувати так звані електрохромні склади, які автоматично налаштовуються на відповідну інтенсивність світла, а також сприяють зменшенню відображення в циферблатах приладів, що дуже важко здійснити звичайними методами. Водовідштовхувальні і протиударні покриття можуть наноситися на безліч деталей, включаючи "двірки" і т.п.

Для підвищення якості автомобільних шин до складу матеріалів вводять мікроскопічні частинки вуглецю. На початку ХХ століття було випадково виявлено, що введення мікрочастинок сажі в каучук призводить до поліпшення якості автомобільних шин.

Ефект пов'язаний з тим, що частинки сажі "склеюють" каучук і роблять шини міцніше, забезпечуючи їх підвищену зносостійкість.

Робляться цілеспрямовані спроби збільшення поверхні частинок сажі і зменшення їх можливого злипання, що дозволяє знизити процеси розсіювання (дисипації) енергії в шинах і призводить в цілому до підвищення їх характеристик.

Оптимізація опору повітря, ваги автомобіля і приводного пристрою привела б до зниження споживання пального на 6,15 і 28% відповідно, в результаті чого можна було б зменшити викиди двоокису вуглецю. Заплановане Євросоюзом зниження норм викиду чадного газу і частинок (програма Євро-5) може бути досягнуто тільки шляхом значного зниження споживання пального, для чого настійно потрібний пошук альтернативних джерел живлення. В якості автомобільного палива дуже перспективний екологічно безпечний водень. Вуглецеві НТ можуть зіграти важливу роль у виробництві нових методик впорскування пального та акумуляції водню.

Нанопористі матеріали можуть застосовуватися для розкладання багатьох з'єднань (наприклад, води на водень і кисень) при використанні мембран з дуже розвиненою поверхнею. Крім того, мікропористі речовини з великою і активною поверхнею, очевидно, являють собою прекрасну основу для створення нових типів фільтрів, які механічно затримують необхідні типи частинок.

В майбутньому розвиток енергетики, можливо, буде пов'язаний з масовою заміною звичайних видів палива на водень, який необхідно буде акумулювати в спеціально створюваних пристроях, і саме в цьому наноматеріали (наприклад, складні фулерени) можуть виявитися виключно корисними. Вже зараз експерти планують створення ємностей-сховищ водню на основі фулеренів з 10% ефективністю.

Наноструктурні матеріали дозволяють виготовляти легкі та одночасно досить міцні конструкції для деяких деталей масового виробництва. Наприклад, конструктори автомобілів багато років створюють покриття зі скла, які були б міцними, але які можна було б швидко розбити при необхідності (аварії і т.п.). Інноваційний заміник скла можна створити на основі полікарбонату (ПК), тобто штучного матеріалу, з якого роблять відомі всім диски CD і DVD. Цей "розумний" пристрій (зігнутий складним чином в деяких частинах кузова, ззаду і збоку) можна виготовити з ПК таким чином, щоб його

не можна було ніяк замінити скляним аналогом. Для цього до полікарбонату слід домішати різні відбілюючі сегменти (у вигляді наночастинок), які, з одного боку, залишаються прозорими, а з іншого - захищають скло від руйнівного впливу ультрафіолетового випромінювання. Підвищена міцність до механічних пошкоджень в цьому випадку досягається з використанням нанолаків на основі поліоксанів.

Перспективи нанотехнології в автомобільній промисловості зараз багато в чому пов'язуються з використанням наноструктурних (нанофазних) металевих матеріалів, що володіють величезною міцністю та іншими високими механічними характеристиками, а також з виробництвом нових типів металокераміки. Розробляється велике число лаків на основі наносистем, що володіють не тільки високою міцністю, але і навіть здатністю до "самозалічування" поверхні. Крім того, вивчаються можливості керамічних матеріалів з наночастинками, а також розвиток нових методик створення склокераміки. При цьому в багатьох випадках дослідники вже планують здійснювати автономну або місцеву "регенерацію" речовини на основі наповненого наночастинками штучного матеріалу.

У лабораторних умовах вже вивчаються складні пігментні структури, колір яких може цілеспрямовано змінюватися під впливом прикладеної електричної напруги, що має величезні перспективи для оформлення інтер'єру автомобілів. Феромагнітні рідини (суспензії магнітних частинок, ферофлюїди) також можуть знайти широке застосування в автомобільній промисловості. Такі речовини, що змінюють в'язкість в залежності від прикладеного ззовні магнітного поля, є виключно важливими для створення "розумних" амортизаторів в автомашинах наступних поколінь. Уже створені дослідні зразки пристроїв такого типу.

Таким чином, наноструктурні матеріали можуть знайти найрізноманітніші застосування в автомобільній промисловості, перш за все, у виробництві лаків, легких конструкцій, нових приводних пристроїв, амортизаторів і т.п.

Список літератури

1. Солнцев Ю.П., Беліков С.Б., Волчок І.П., Шейко С.П. Спеціальні конструкційні матеріали: Підручник для ВНЗ. – Запоріжжя: Валпіс-Поліграф, 2010. – 536 с.
2. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Вологжанина С.А., Пяткова А.П. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебн. пособие для вузов.–СПб:Химиздат, 2009.– 336 с.
3. Витязь П.А., Свидунович Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов: Учебн. пособие. – Минск: Выш. шк., 2010. – 302 с.
4. Витязь П.А., Свидунович Н.А., Куис Д.В. Наноматериаловедение: Учебн. пособие. – Минск: Выш. шк., 2015. – 511 с.
5. Калинина Н.Е. /Наноматериалы и нанотехнологии: получение, строение, применение / Н.Е. Калинина, В.Т. Калинин и др. // Дн-ск: изд-во Маковецкий, 2012. – 192 с.
6. Богуслаев В.О. /Наноматеріали і нанотехнології /В.О. Богуслаєв, О.В. Качан, Н.Є. Калініна, В.Ф.Мозговий, В.Т.Калінін //Запоріжжя, АТ "Мотор Січ".–2015. – 202 с.