

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

ТЕКСТИ (конспект) лекцій з дисципліни

«Функціональні наноструктурні матеріали та покриття»
для студентів спеціальності 132 «Матеріалознавство»
з освітньої програми
«Композиційні та порошкові матеріали, покриття»
усіх форм навчання

2020

Тексти (конспект) лекцій з дисципліни “Функціональні наноструктурні матеріали та покриття” для студентів спеціальності 132 “Матеріалознавство” з освітньої програми «Композиційні та порошкові матеріали, покриття» усіх форм навчання /Укл.: І.П.Волчок. - Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. - 79 с.

Укладачі: І.П. Волчок, професор, доктор техн. наук

Рецензенти: О.А. Мітяєв, професор, доктор техн. наук

Відповідальний
за випуск: Т.В. Кавурко, ст. лаб.

Затверджено
на засіданні кафедри “Композиційні
матеріали, хімія і технології”
Протокол № 1
від “ 27 ” 08 2020

Рекомендовано до видання
НМК факультету БАД
Протокол № 1
від “ 05 ” 09 2020

ЗМІСТ

Вступ	4
Розділ 1. Наноматеріали в енергетиці	
1.1 Загальні відомості про електротехніку	4
1.2 Зонна структура та електропровідність твердих тіл	6
1.3 Електричні властивості вуглецевих нанотрубок	13
1.4 Наноматеріали для атомної енергетики	15
1.5 Наноматеріали у водневій енергетиці	18
Розділ 2. Магнітні властивості наноматеріалів	
2.1 Загальні відомості	24
2.2 Фізичні та магнетні властивості наноматеріалів	28
2.3 Магнетні властивості аморфних сплавів	33
2.4 Термічна стабільність аморфних сплавів	36
2.5 Застосування аморфних кристалічних сплавів	36
Розділ 3. Функціональні наноматеріали в техніці	
3.1 Нанопористі матеріали	41
3.2 Надпровідність	47
3.3 Магнітні властивості	48
3.4 Сплави з пам'яттю форми	50
3.5 Сплави з низьким коефіцієнтом термічного розширення ...	50
3.6 Наномембрани і нанофільтри	51
Розділ 4. Наноструктурні покриття	
4.1 Моделі поверхні кристалів	53
4.2 Адсорбція на поверхні твердих тіл	55
4.3 Особливості адсорбції на поверхні твердих тіл	57
4.4 Технології нанесення наноплівки та нанопокриттів	58
4.5 Будова і властивості наноструктурних покриттів	62
4.6 Наноструктурні покриття для машинобудування	66
4.7 Композитні наноструктурні полімерні покриття	72
4.8 Наноструктурні покриття для медицини	73
4.9 Надтверді покриття	74
Літературні джерела	

ВСТУП

Протягом багатьох століть конструкційні матеріали були об'єктом вивчення і вдосконалення матеріалознавців. Однак швидкий розвиток електроніки, обчислювальної техніки, космонавтики, медицини та інших галузей висунуло в розряд актуальних проблем створення нових матеріалів з певними, наперед заданими електричними, магнітними, оптичними, теплофізичними, п'єзоелектричними, надпровідними і іншими властивостями або комплексами цих властивостей. Такі матеріали прийнято називати функціональними. У них механічні властивості не є визначальними, хоча і мають істотне значення на стадіях виробництва і експлуатації виробів. Функціональні матеріали знаходять широке застосування в інформаційних технологіях, в космічній і авіаційній техніці, в медицині, в оборонній промисловості і в інших областях сучасного життя і діяльності людини.

У конспекті в стислій формі наводяться відомості про основні властивості і областях застосування сучасних функціональних матеріалів, в тому числі, наноструктурних.

Автор звертає увагу на те, що в даному конспекті є запозичення тексту, таблиць і малюнків з літературних джерел [1-4], представлених в розділі "Літературні джерела"

РОЗДІЛ 1. НАНОМАТЕРІАЛИ В ЕНЕРГЕТИЦІ

1.1 Загальні відомості про електротехніку

Електротехніка – наука про застосування електричної енергії в практичних цілях у всіх галузях промисловості і сільського господарства, у військовій справі, в побуті. Електротехніка вивчає і систематизує закони, яким підкоряються електричні явища. Зародження електротехніки відносяться до періоду створення джерела постійного струму (початок XVII ст.) і наступивших потому відкриттів в області електрики і магнітизму. Розвиток електротехніки на першому етапі призвело до створення електричних машин (електродвигуна, електрогенератора, перетворювача електроструму), що зробили величезний вплив на розвиток промислового виробництва, сільського господарства, транспорту, а потім послужило

підставою для створення ряду нових промислових галузей і науково-технічних напрямів.

Сьогодні неможливо уявити наш світ без електрики. Проблемами отримання великих кількостей електричної енергії, передачі цієї енергії на далекі відстані і розподілу її між споживачами займається галузь електротехніки – електроенергетика. Розвиток електроенергетики йде шляхом створення великих електростанцій (теплових, гідравлічних, атомних, вітрових), об'єднаних між собою високовольтними лініями в електроенергетичні системи, поліпшення техніко-економічних показників для виробництва, перетворення і передачі енергії (високовольтні лінії, генератори, трансформатори, високовольтні вимикачі, кабелі тощо).

При передачі електроенергії в якості провідників зазвичай використовуються матеріали, що володіють високою електропровідністю. В цілому, електрична провідність – це здатність речовини проводити постійний електричний струм під дією електричного поля, що не змінюється в часі. Види електропровідності: електронна (у металів і провідників), іонна (у електролітів), змішана – електронно-іонна (у плазми).

Відповідно до закону Ома: $I = U/R$, де I – сила струму на ділянці електричного кола, ампер; U – різниця потенціалів або електрична напруга на цій ділянці, вольт; R – омичний опір ділянки, Ом; при передачі електричного струму на відстань його втрати будуть тим більше, чим вище опір R і довжина ділянки L . Тому в якості провідників знаходять застосування матеріали, що володіють високою електропровідністю, яка вимірюється в сіменсах См.

Сіменс – одиниця електричної провідності – дорівнює провідності ділянки електричного кола опором 1 Ом. Питома провідність вимірюється в Ом/м.

Ом дорівнює електричному опору ділянки електричного кола, на якому при силі постійного струму 1 А виникає напруга 1 В (вольт).

Найбільш високу електропровідність мають срібло – 62×10^6 , мідь – $58,8 \times 10^6$, золото – $43,5 \times 10^6$, алюміній – $38,2 \times 10^6$ См/м.

Залежно від електричної провідності σ розрізняють: провідники ($\sigma > 10^6$ См/м), напівпровідники ($\sigma = 10^{-8} - 10^6$ См/м) і діелектрики ($\sigma < 10^{-8}$ См/м).

Всі провідники мають певний опір R і при проходженні електроструму, відповідно до закону Джоуля-Ленца, в них виділяється

тепло:

$$Q = I^2 R t \text{ (Дж)},$$

де I – сила струму, А;

t – час, с;

Q – кількість тепла, Дж.

Щоб уникнути нагріву провідників обмежують щільність електроструму, що проходить

$$j = I / S \text{ (А/м}^2\text{)},$$

де A – сила струму, А;

S – поперечний опір провідника, м².

1.2 Зонна структура та електропровідність твердих тіл

Характерною властивістю металів є висока електрична провідність, обумовлена спрямованим перенесенням їх електронів в електричному полі. Ряд твердих тіл з молекулярними, іонними або ковалентними зв'язками є діелектриками. Їх електрична провідність на 20 – 30 порядків нижча за електричну провідність металів. Велика кількість твердих тіл за електричною провідністю займає проміжне положення поміж металами і діелектриками. Їх відносять до напівпровідників. При дуже низьких температурах напівпровідники не проводять електричний струм, тобто є типовими діелектриками. З підвищенням температури їх електрична провідність зростає. Теорія повинна задовільно пояснювати істотні відмінності в електричних властивостях різних твердих тіл.

Для пояснення відмінностей електричної провідності твердих тіл успішним є застосування квантово-механічних уявлень про характер енергетичного спектру їх електронів. У кінці 1930-х років Ф.Блохом і Р. Пайерсом було введено поняття зонної структури і запропоновані основи зонної теорії твердого тіла. Терміни **зонна структура** та **зонна теорія** відображують характер енергетичного спектру електронів в твердих тілах.

Зонна модель твердого тіла витікає з рішення рівняння Шредінгера для електронів в системі, яка складається з багатьох

атомних ядер і електронів. Зонна теорія базується на одноелектронному підході, в якому надзвичайно складне багатоелектронне завдання зводиться до завдання про рух кожного електрона в усередненому полі ядер та усіх інших електронів.

Утворення кристалічного твердого тіла можна уявити як результат зближення багатьох окремих атомів. В окремо взятому ізольованому атомі електрони мають не будь-які значення енергії – енергетичний спектр електронів має дискретний характер і визначається параметрами орбіталей електронів. В процесі зближення атомів збільшується їх взаємодія. На відміну від окремо взятого атома, в якому існують тільки сили тяжіння усіх електронів і сила відштовхування між електронами, в конденсованому стані, властивому твердим тілам, також виникають сили відштовхування поміж ядрами різних атомів, поміж електронами як своїх атомів, так і тих, що належать різним атомам, а також сили взаємодії поміж усіма ядрами та усіма електронами.

У зонній теорії прийняті такі наближення, що дозволяють знайти рішення рівняння Шредінгера, зберігши принципові риси, що відрізняють кристал від окремого ізольованого атома.

Тверде тіло є ідеальним періодичним кристалом, що складається з іонів і валентних електронів – електронів провідності. Приймається, що усі електрони, що входять до складу атома, за винятком валентних, разом з ядрами утворюють позитивно заряджені іони. Ці іони формують остов кристала. Рівняння Шредінгера розглядає рух валентних електронів в потенційному полі фіксованих іонів.

Внаслідок незначності відношення мас електронів та іонів рівноважні положення вузлів кристалічної ґратки фіксовані, тобто ядра вважаються нерухомими. У цьому полягає *адіабатичне* наближення.

Дія на валентний електрон усіх інших електронів описується деяким ефективним усередненим зовнішнім полем, в якому кожен електрон рухається незалежно. У цьому полягає сенс *одноелектронного* наближення.

Внаслідок зближення атомів в кристалі зовнішні оболонки різних атомів можуть перекриватися. Електрони зовнішніх оболонок, званих валентними, належать усім атомам кристалічної ґратки одночасно. А енергетичні спектри електронів окремих атомів перетворюються на енергетичний спектр електронів в твердому тілі.

Рівні енергії електронів в кристалах, розщеплюючись, утворюють енергетичні зони дозволених і **заборонених** енергій. На енергетичній шкалі виникають цілі області значень енергії, які можуть мати електрони в кристалі. Таким чином, якщо для ізольованого атома характерні значення енергій, заборонені для окремих електронів, то в кристалах виникають цілі заборонені зони, а енергетичний спектр має зонну структуру. На рисунку 1.1 зображена спрощена зонна діаграма.

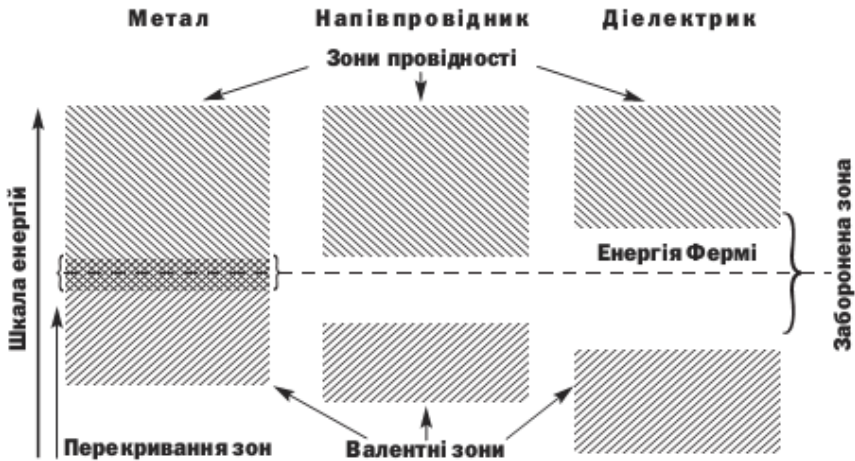


Рисунок 1.1 - Спрощена зонна діаграма

Відмінності у властивостях різних твердих кристалічних тіл пов'язані з різною структурою енергетичного спектру електронів, тобто різною шириною дозволених і заборонених енергетичних зон, а також характером їх заповнення електронами. Дозволені зони від енергетичних рівнів електронів внутрішніх оболонок атомів завжди повністю заповнені. Ступінь заповнення валентної зони, утвореної від енергій валентних атомів, залежить від хімічної природи цих атомів, типу кристалічної структури та інших чинників.

При температурі абсолютного нуля усі електрони кристала займають найнижчі одноелектронні енергетичні рівні. Енергія, нижче за яку при абсолютному нулі усі електронні стани можуть бути заповнені, а вище за яку усі стани порожні, називається **енергією Фермі**. Значення енергії Фермі в твердих тілах різної природи складають одиниці еВ.

Ізоенергетична поверхня усередині кристалічної ґратки, що відповідає енергії Фермі, називається *поверхнею Фермі*. Переважна більшість властивостей кристалічних твердих тіл залежить від взаємодії зовнішніх сил з тими електронами, енергетичні рівні яких відповідають поверхні Фермі.

Валентна зона у *металічних кристалах* при 0 К може бути заповнена електронами частково або повністю. До типу металів з частково заповненою електронами валентною зоною при 0 К відносяться лужні метали. Прикладами іншого типу можуть слугувати кристали, що складаються з двовалентних атомів.

Під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони переміщуються на вищі енергетичні рівні. При цьому в кристалі утворюється енергетична зона провідності з практично безперервним розподілом енергій. При частковому заповненні електронами валентної зони зона провідності перекриває її. У разі повністю заповненої при 0 К валентної зони її верхній енергетичний рівень є також нижнім енергетичним рівнем зони провідності, тобто перекриття зон не відбувається.

Усі метали є хорошими *провідниками*.

В окремий вид твердих тіл виділяють напівметали (As, Sb, Bi), оскільки ним властиве мале перекриття зон. Останнє обумовлює електропровідність нижчу, ніж у металів.

Діелектриками є тверді тіла, в яких валентна зона і зона провідності не перекриваються: при 0 К валентна зона в них повністю заповнена, вище неї розташовується зона заборонених енергій та зона провідності (вони порожні), а заборонена зона має велику ширину – до 10 еВ.

Так, в діелектрику алмазі заборонена зона має ширину 6 – 7 еВ. За умов мінімуму енергії при 0 К усі валентні електрони атомів карбону цілком заповнюють валентну зону, а зона провідності порожня. Для переходу в цю зону електронам треба надати енергію близько 7 еВ. Але необхідна енергія перевищує енергію зв'язку в кристалі алмазу і не може бути реалізована. Алмаз і при кімнатній температурі є хорошим ізолятором, бо теплової енергії недостатньо для перекидання електронів з валентної зони в зону провідності.

Напівпровідниками є тверді тіла, в яких зона провідності і валентна зона в нульовому стані також не перекриваються, але відстань між ними на енергетичній шкалі складає менше 3,5 еВ (за

деякими даними – менше 2,0 eV). Таким чином, напівпровідники відрізняються від діелектриків меншою шириною забороненої зони (eV), наприклад, у Ge – 0,74; Si – 0,21; GaAs – 1,5. Усі ці кристали в чистому вигляді при абсолютному нулі є ізоляторами, але з підвищенням температури набувають електропровідність.

Якщо ширина забороненої зони відносно невелика, при наданні твердому тілу певної кількості енергії (наприклад, при підвищенні температури) частина його електронів може перекинутися з повністю заповненої валентної зони в зону провідності та взяти участь в перенесенні струму, то подібні речовини називають **власними напівпровідниками**. Виділяють власні напівпровідники, у яких повністю заповнена валентна зона стикається без забороненої зони і без перекриття із зоною провідності. Це так звані **безщільові напівпровідники**, наприклад, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Sb}$ ($x < 0,16$), HgTe , HgSe та ін.

Особливість власних напівпровідників полягає в тому, що під час переходу частини електронів в зону провідності у валентній зоні з'являється еквівалентне ним число так званих дірок, що мають позитивний заряд, і які також беруть участь в перенесенні струму.

Позитивно заряджену дірку можна ототожнювати з ненасиченим зв'язком. Цей стан може передаватися по естафеті сусіднім атомам шляхом заповнення вакантними електронами сусідніх атомів. Естафетне переміщення електронів трактують як переміщення дірок, що мають позитивний заряд, рівний по величині заряду електронів. Власні напівпровідники мають **електронно-діркову** провідність і слабо пропускають струм.

Велике поширення отримали **напівпровідники домішкового типу**. У них основне число носіїв електричних зарядів – електронів і дірок – виникає внаслідок введених домішок, енергетичні рівні (рівні Фермі) яких розташовуються поміж валентними зонами і зонами провідності основного кристала. Енергетичні рівні домішок – **донорів** розташовані в забороненій зоні під зоною провідності і постачають в неї електрони. Відповідні кристали називаються електронними або **n-типу** (від слова negative) напівпровідниками. Енергетичні рівні (рівні Фермі) домішок-**акцепторів** розташовані в забороненій зоні над валентною зоною основного кристала і захоплюють з неї електрони, обумовлюючи при цьому виникнення дірок і **діркову провідність**. Напівпровідники з такими домішками називаються **p-типу** (від слова

positive) напівпровідниками. На рисунку 1.2 приведена схема розташування енергетичних рівнів домішок різної природи в забороненій зоні напівпровідників. Наприклад, при введенні в кристал германію донорних домішок (фосфору, миш'яку, сурми) електрони останніх переходять в його зону провідності, різко збільшуючи в ній число електронів; має місце ***n-провідність***. При додаванні до германію акцепторних домішок (бору, алюмінію, індію) електрони з його валентної зони переходять на вільні енергетичні рівні цих домішок. Це супроводжується утворенням дірок в його валентній зоні, які переміщуються вглиб цієї зони. Має місце ***p-провідність***.

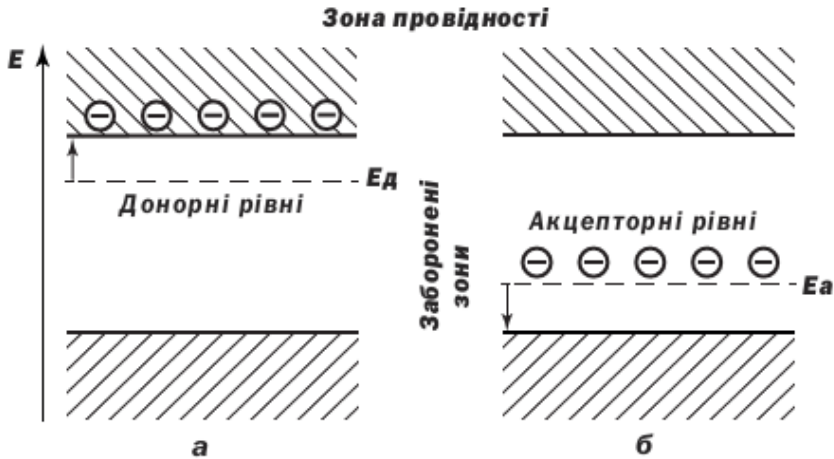


Рисунок 1.2 - Схема енергетичних рівнів домішок-донорів E_d (а) і домішок-акцепторів E_a (б)

Кількість твердих тіл з напівпровідниковими властивостями дуже велика. За ознаками кристалічної структури і хімічної природи їх розділяють на ряд типів:

- напівпровідники з алмазоподібною ґраткою: кремній, германій, α -олово, індій антимонід, галій арсенід;
- напівпровідники з молекулярною ґраткою: селен, телур;
- халькогеніди, що мають кристалічну ґратку типу сфалериту: сульфід, селенід, телуриди цинку, кадмію, ртуті, свинцю;
- іонні кристали (тип NaCl): хлориди, бромід срібла, міді(I);
- оксиди: Cu_2O , NiO (тип NaCl), ZnO(тип вюртциту);
- потрійні напівпровідникові сполуки: CuFeS_2 , ZnGeAs_2 , SbSI ;

- аморфні і склоподібні напівпровідники
- інші.

Отже, відповідно до взаємного розташування і структури енергетичних зон, тверді тіла ділять на:

– **провідники** – зона провідності і валентна зона утворюють одну зону, звану зоною провідності; електрони можуть вільно переміщуватися, отримавши будь-яку допустимо малу енергію; до провідників відносять усі метали;

– **діелектрики** – зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає більше 3,5 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна значна енергія, тому діелектрики струм практично не проводять;

– **напівпровідники** – зони не перекриваються, ширина забороненої зони складає менше 3,5 еВ; для того, щоб перевести електрон з валентної зони в зону провідності, потрібна менша енергія, ніж для діелектрика.

Відмінності напівпровідників і діелектриків від металів полягають також в наступному.

У металах носіями заряду є тільки електрони, а в напівпровідниках – електрони, дірки, а також катіони та аніони (у іонних напівпровідниках).

У напівпровідниках і діелектриках концентрація носіїв заряду на багато порядків менша, ніж в металах, де їх число співставне з числом вузлів кристалічної ґратки і складає $10^{22} - 10^{23}$ в одному см^3 .

Найважливішою відмінністю є зростання електричної провідності з ростом температури у провідників та діелектриків і зниження – у металів.

Останнє обумовлене тим, що концентрація носіїв заряду, тобто електронів провідності, у металів велика і не залежить від температури. Але з підвищенням останньої збільшуються інтенсивність зіткнень між електронами, що рухаються, та їх розсіяння на вузлах кристалічної ґратки. При цьому знижується їх рухливість (розмірність рухливості $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Особливістю більшості напівпровідників порівняно з металами є здатність до різкої зміни електричних властивостей при введенні малої кількості електрично активних домішок (межа чутливості до домішок, здатних вплинути на величину опору напівпровідника, оцінюється концентрацією домішок 10^{-10} ат.%), надзвичайна

чутливість до дефектів структури кристалів, а також висока чутливість до дії світла і різних іонізуючих випромінювань.

1.3 Електричні властивості вуглецевих нанотрубок

Нанотрубки демонструють цілий спектр найнесподіваніших механічних, електричних, магнітних, оптичних властивостей. Наприклад, в залежності від конкретної схеми згортання графітової площини, нанотрубки можуть бути і провідниками, і напівметалами, і напівпровідниками. У них спостерігається і надпровідність. Як відомо, провідність звичайного дроту обернено пропорційна його довжині і прямо пропорційна поперечному перерізу, а провідність провідної нанотрубки не залежить ні від її довжини, ні від її товщини. Вона дорівнює так званому кванту провідності – граничному значенню провідності, що відповідає вільному переносу електронів по всій довжині провідника. При цьому спостерігаємо при звичайній температурі значення щільності струму в провідній нанотрубці на два порядки перевершує досягнуту зараз щільність струму в об'ємних надпровідниках.

Внаслідок малих розмірів НТ їх питомий електричний опір (ρ) вдалося виміряти тільки в 1996 р. Виявилось, що ρ може набувати значень від $5 \cdot 10^{-8}$ до $0,008 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Таким чином, мінімальна величина ρ на порядок менше, ніж у графіту. Такий розкид значень не повинен дивувати, оскільки трубки (і одношарові, і багатошарові) можуть мати як металеву, так і напівпровідникову провідність. З іншого боку, опір індивідуальних нанотрубок виявляється значно нижче, ніж підвідних доріжок і безпосередніх контактних переходів. У 2001 р. вдалося провести вимірювання на багатошарових трубках діаметром 8,6 нм, які показали, що нанотрубки з мінімальним опором $\rho = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ можуть пропускати жахливу щільність струму $\sim 1,8 \cdot 10^{10} \text{ А/см}^2$. При температурі 250°C такий струм зберігався протягом двох тижнів (334 год.) без будь-якої деградації трубки за рахунок електроміграції. У дослідях використовувалися вольфрамові контакти, нанесені електронно-променевим способом, поперечний переріз яких було на два порядки більше, ніж у трубок.

Слід нагадати, що провідники з високопровідних чистих металів (Au, Ag, Cu) при пропусканні електричного струму щільністю вже 10^6 А/см^2 руйнуються через джоулев нагрів і електроміграцію атомів.

Таким чином, провідні нанотрубки в якості провідників в наноелектроніці дозволять підводити струми величезної щільності – на три-чотири порядки більше, ніж звичайні провідники, не нагріваючись при цьому.

З 1960-х рр. США і СРСР використовували термоелектричні матеріали, які перетворювали теплоту, що виділяється при радіоактивному розпаді, в електрику, як елементи живлення для своїх космічних зондів. Ці матеріали, однак, мають дуже низький ККД.

Розроблено високоефективний матеріал, який здатний перетворювати навіть не теплоту, а саму радіацію в електроенергію. Новий наноматеріал являє собою безліч шарів вуглецевих нанотрубок, наповнених золотом і оточених гідридом літію. Радіоактивні частинки, вдаряючись об золото, вибивають з нього високоенергетичні електрони. Електрони проходять по нанотрубокам і потрапляють в гідрид літію, звідки і продовжують свій шлях по електродам. Досліджуваний матеріал дозволив отримати в 20 разів більшу віддачу від радіоактивного розпаду, ніж при використанні термоелектричних матеріалів.

Пристрої на основі цієї технології можуть бути досить малі, щоб забезпечувати електроенергією космічні зонди, літаки і навіть наземний транспорт. Це, однак, відбудеться, за словами розробників, не раніше, ніж через десять років – стільки часу приблизно потрібно для впровадження цього методу.

Тому прагнуть підвищувати ефективність уже застосовуваних на атомних станціях матеріалів. Введення в термоелектрики нанотрубок дозволило істотно збільшити питому електричну потужність. Нанотрубки орієнтують таким чином, щоб найбільш ефективно використовувати енергію радіаційного випромінювання (рис. 1.3).

Термоелектрики (рис. 1.4) можуть стати компактними і дуже зручними джерелами енергії як для космічних апаратів, так і для земних автомобілів. Але це, як визнають вчені, лише далека перспектива. Має бути проведено ще дуже багато наукової роботи, перш ніж технологія буде готова до комерціалізації.

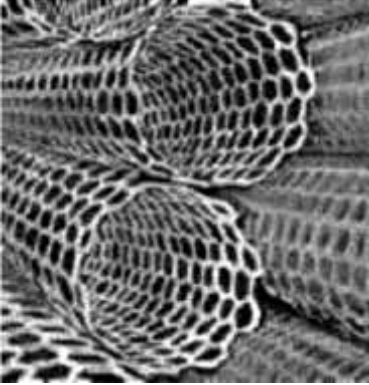


Рисунок 1.3 - Орієнтовані блоки нанотрубок

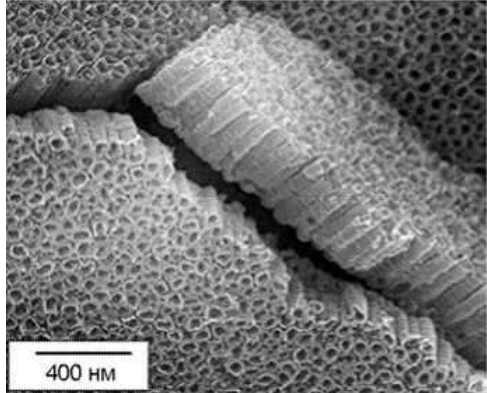


Рисунок 1.4 - Термоелектрики – перспективні джерела енергії для космічних апаратів

Успіхи нанотехнології дозволяють сподіватися на створення надлегких і надміцних матеріалів, придатних для використання в надзвуковій і космічній техніці майбутнього. Одним з напрямків стало отримання нанокомпозитів – матеріалів, в яких кожен компонент утворює окрему структуру, однак атоми цих структур додатково взаємодіють один з одним, створюючи нові структури і властивості.

1.4 Наноматеріали для атомної енергетики

Згідно даним Ю.П. Солнцева зі співавторами [1] в російському ВНДІМ ім. акад. А.А. Бочвара розроблені феррито-мартенситні радіаційно-стійкі, зміцнені оксидами ітрію нанометрового розміру ДУО-сталі, забезпечили підвищення стійкості оболонок тепловиділяючих елементів ТВЕЛів (рис. 1.5) і збільшення глибини вигорання ядерного палива в активній зоні.

Технологія отримання ДУО-сталі передбачає отримання швидкозагартованих порошків сталі методом відцентрового розпилення розплаву, твердофазне легування оксидами ітрію в атриторії, компактування порошків і термомеханічну обробку для створення в матриці сталі виділень оксидів ітрію нанометрового масштабу. Частинки оксидів ітрію мають розмір 5-10 нм і в основному розташовуються в тілі зерн.



Рисунок 1.5 - Пристрій «Топаз-2»

З представлених в табл. 1.1 експлуатаційних властивостей стандартних і ДУО-сталей слідує, що ДУО-сталі мають більш ніж 10-кратне збільшення жароміцності в порівнянні зі сталлю, виготовленої за штатною технологією.

Таблиця 1.1 - Жароміцність штатної сталі та ДУО-сталі

Т, °С	Напруга σ , МПа	Тип матеріалу	Час до руйнування, год.
650	140	Штатна сталь	392
		ДУО-сталь	Руйнування зразків відсутнє, випробування зупинені після 3000 год.
700	120	Штатна сталь	2,3
		ДУО-сталь	187

Для дослідницької техніки та побутового застосування потрібні високоміцні і пружні матеріали з високою електропровідністю. В "Бочваровському інституті" розроблені технології виготовлення нового класу високоміцних Cu-Nb обмотувальних дротів прямокутного перерізу з наступними властивостями: межа міцності 1100-1250 МПа при електропровідності близько 70% від електротехнічної міді. На рис. 1.6 представлена мікроструктура електропровідного нанокompозитного мідно-ніобієвого дроту, отриманого методом глибокої пластичної деформації. Нанокompозит має міцність сталі при електропровідності, близької до міді.

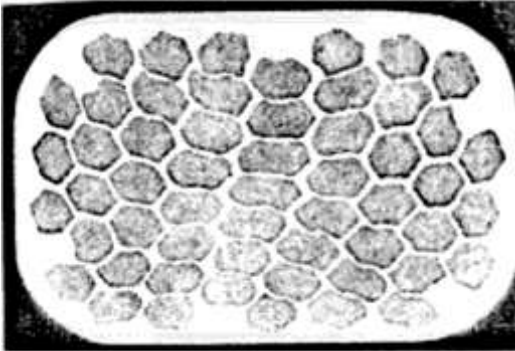


Рисунок 1.6 - Макроструктура розроблених обмотувальних мікрокомпозиційних Cu–Nb дротів великого перерізу (розміри перерізів від 2×3 мм до 4×6 мм; довжина 100-200 мм) для імпульсних магнітних систем (в кожному елементі, який видно на макроструктурі, міститься до мільйона волокон на мм^2)

Крім дротів великого перерізу, розроблені високоміцні Cu–Nb тонкі дроти діаметром від 0,4 до 0,05 мм з наступними властивостями: межа міцності 1300-1600 МПа, електропровідність 70-80% від міді. Доведено можливість створення контактних проводів і на їх основі мікровиробів нового покоління з істотно більш високим комплексом властивостей.

На рис. 1.7 показано розподіл за механічними властивостями і електропровідністю традиційних провідних матеріалів і нових наноструктурних електропровідних композитів.

Для рівномірного розподілу боридів в бористій корозійностійкій сталі використаний метод надшвидкого охолодження частинок розплаву з отриманням рентгеноаморфної структури. При наступних переділах утворюються виділення боридів нанометрового рівня. Перехід до наноструктурних виділень, що містять бор (від 10 до 100 нм) дозволяє збільшити вміст бору в 3-4 рази при збереженні пластичності і зварюваності нержавіючих сталей. Виготовлені тонкостінні труби з бористих корозійностійких сталей з товщиною стінки в десять частки міліметра.

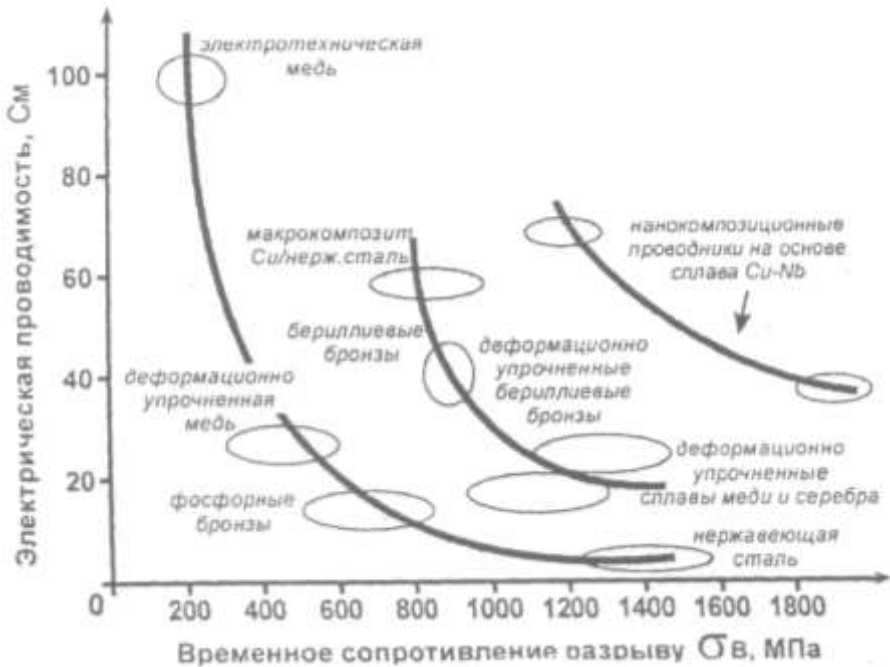


Рисунок 1.7 - Розподіл традиційних і наноструктурних електропровідних матеріалів за механічними властивостями і електропровідності

Результати лабораторних і промислових випробувань показали, що перехід до нанометричних структур дозволив в кілька разів збільшити токнесну здатність надпровідників.

1.5 Наноматеріали у водневій енергетиці

Створення екологічно чистого водневого транспорту пов'язане з вирішенням проблеми безпечного зберігання і транспортування водню.

Виділяється ряд базових принципів зберігання водню – в стиснутому вигляді під тиском, у вигляді рідини, в хімічно зв'язаному вигляді (металогідриди), ввібраним в пористі матеріали. Причому саме останній спосіб вважається найбільш перспективним.

Серед безлічі запропонованих абсорбуючих водень матеріалів –

вуглецеві наноструктури, що володіють одним з найвищих сорбційних показників.

Найбільший інтерес в даному випадку представляють ВНТ, які поряд з металами і рідинами можуть заповнюватися газоподібними речовинами і зв'язувати велику їх кількість (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 - Модель адсорбції газів нанотрубною

Зазначена здатність нанотрубок має велике практичне значення, так як відкриває можливість безпечного зберігання H_2 з метою його подальшого використання в якості екологічно чистого палива в силових установках на паливних елементах (відповідно до вимог Міжнародного енергетичного агентства, системи зберігання повинні містити не менш як 5 мас. % водню і виділяти його при температурі не вище 373 К).

Максимальний вміст водню в джгуті одношарових НТ різного діаметру:

$d, \text{ нм}$	0,4	0,6	0,8	1	1,5	2	3	4	5	6	8	10
$\eta_H, \%$	3,3	3,56	3,9	4,4	5,4	6,5	8,6	10,6	12,6	14,5	18	21,3

Відстань d між поверхнями НТ дорівнює 0,335 нм.

Зберігання газу з використанням ВНТ привернуло велику увагу після експерименту, в ході якого, використовуючи високо-температурний статичний тиск аргону (923 К, 170 МПа), виявили аргон в закритих НТ, витягнутих після охолодження і зняття тиску.

Проведені численні дослідження показали наявність дуже високої адсорбції водню при температурах, близьких до атмосферного.

Ряд дослідників в своїх дослідах отримали велику ступінь поглинання водню при кімнатній температурі і тиску 12 МПа і нижче. Максимальне поглинання відповідало стехіометричному співвідношенню 21 атом водню на 1 атом вуглецю (H/C). Для прикладу, в більш ранньому патенті з поглинання водню вуглецевими волокнами, поглинання складало в 1000 разів менше значення. Дослідники вважають, що критичним фактором для збільшення поглинання водню є міжпласкісна відстань в НТ, яка становила 0,337 нм – відстань, характерна для трубостратного графіту, іншими словами, вчені вважають, що водень проникає і зберігається в просторі між вуглецевими шарами.

Нанотрубки значно зручніші і практичніші графіту в якості поглинаючого водень середовища, оскільки вони здатні утримувати водень навіть при кімнатній температурі, а їх вигнута поверхня збільшує енергію зв'язку молекул водню з графітом. Більш того, при отриманні одношарових трубок утворюються «зв'язки», що представляють собою щільноупаковані трикутні ґрати з паралельно укладених циліндрів, відстань між якими становить 3,4 А, що майже точно відповідає відстані між сусідніми шарами в графіті. Така трикутна укладка НТ збільшує акумулюючу здатність системи за рахунок виникаючих в ній пустот.

Геометрична упаковка молекул водню всередині одношарових ВНТ забезпечує акумулювання в кількості 3,3 ваг. %. Обсяги пустот додає до цієї величини ще 0,7 ваг. %, що доводить повну частку акумулювання до 4 ваг. %. Ця теоретична оцінка була підтверджена експериментальними даними (табл. 1.2).

В даний час тривають інтенсивні пошуки шляхів підвищення водень-вуглецевих відносин при акумулюванні до практично прийнятного рівня, для застосування в паливних елементах для транспортних засобів або великої і малої стаціонарної енергетики.

Необхідно відзначити, що залишається інтерес до неуглецевих НТ з ціллю зберігання водню – зокрема до дисульфідних НТ (наприклад, MoS_2 , WS_2). У спільній роботі японські та китайські дослідники вперше вивчили електрохімічне зберігання водню в MoS_2 -нанотрубках. Зразки синтезували безпосереднім нагріванням $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2$ в середовищі «водень–тіофен». Типова довжина нанотрубок становила кілька сотень нанометрів. Чистота зразка близько 60%.

Таблиця 1.2 Характеристики сорбції водню вуглецевими наноматеріалами

Матеріал	Максимальна ємність, ваг. %	Температура, К	Тиск водню, МПа
Одностінні нанотрубки	8,25	80	7,18
	5...10	133	0,04
	4,2	300	10...12
	3,5	77...300	5...10
	6,5...7	300	0,1
Графітове нановолокно	11...66	300	11
	10...12	373	11
Графітове нановолокно + К	14	473...673	0,1
Графітове нановолокно + Li	20	473...673	0,1

Вимірювання довели високу електрохімічну активність електродів з наноструктурного MoS_2 , особливо після обробки КОН. Наприклад, розрядна ємність при 50 мА/г и температурі 20°C для необроблених НТ дорівнювала 240 мА · ч/г. Для оброблених НТ – 2 40 мА · ч/г, що відповідає формулі $\text{H}_{1,57}\text{MoS}_2$, або 0,97 ваг. % водню. Для полікристалічного мінералу була виявлена набагато нижча розрядна ємність – всього 62 мА · ч/г. Після 30 зарядно-розрядних циклів ємність електрода з оброблених НТ зменшилася всього на 2%.

Проведені експерименти показали, що кількість водню збільшується зі збільшенням питомої поверхні зразка. Обробка лугом створює велике число дефектних центрів, що знижує енергію адсорбції водню на поверхні (внутрішній і зовнішній) НТ і між ними. Для з'ясування точного механізму взаємодії водню і MoS_2 -нанотрубок потрібні подальші дослідження. Висловлюється припущення, що висока адсорбція водню в MoS_2 -нанотрубках обумовлюється фізико-хімічною взаємодією, тобто процеси є проміжними між процесами в ВНТ (фізичний процес) і метал-гідридних електродах (хімічний процес).

При найпоширенішому способі заповнення НТ молекулярним воднем використовують високий і надвисокий тиск газу, що забезпечує проникнення молекул водню в найдрібніші пори і порожнини вуглецевих структур, розмір яких сумірний з поперечником молекули водню. При нагріванні такого елемента в процесі експлуатації він поступово віддає накопичений водень.

Альтернативний шлях – електрохімічний процес, в якому проникнення молекул в пори забезпечується впливом електричного поля на заряджену частинку.

Дослідники з американської Тихоокеанської Північно-західної Національної лабораторії розробили компаунд на основі наноматеріалів, здатний вбирати і віддавати водень.

Раніше фізики пропонували використовувати для зберігання водню боран аміаку, після вбирання H_2 здатного виділяти газ при нагріванні менш ніж до $80^\circ C$. Однак швидкість виходу водню у даного матеріалу мала. Вчені з вищезгаданої лабораторії встановили, що наноструктурований боран аміаку випускає водень в 100 разів швидше. Однак, щоб отримати можливість практичного застосування цього відкриття, потрібно було знайти спосіб створення цілісного наноматеріалу в великих кількостях. За базу був обраний кварцовий матеріал з найдрібнішими порами, діаметром приблизно 6,5 нм. В пори закачували розчин борана аміаку, який добре їх просочував завдяки капілярним силам. Потім розчинник розчиняли, а боран аміаку осідав на стінках кварцових пор, утворюючи нанопористий матеріал.

Переваги нового матеріалу не тільки в тому, що він швидко віддає і вбирає водень. При його масовому виробництві не виникає побічних токсичних виділень.

За словами експертів, нові паливні елементи на основі нанопористого борана аміаку поб'ють рекорд за офіційним прогнозом розвитку водневої енергетики, так як ємність передбачуваних елементів на основі традиційної технології набагато нижче.

Компанія Nanomix отримала патент США в сфері зберігання водню. Патент описує низькотемпературний спосіб з використанням наноструктурованих матеріалів, в тому числі легких елементів. Новий спосіб дозволяє хімічно не пов'язано зберігати водень при низькому тиску.

Традиційно водень зберігається при температурі 20 К. Технологія Nanomix уможливорює зберігання при температурах більших, ніж температура зріджування азоту (-77 K).

За заявами розробників нова технологія дозволить значно знизити витрати зберігання водневого палива.

В системі зберігання водню Nanomix використовується комбінація теплової ізоляції бака з керованим розподілом водню в

ємності. Пристрій не має обмежень по терміну зберігання (в традиційних ємностях відбувається неминуче випаровування H_2 при зберіганні) і має малу масу.

Дослідники з Університету штату Вірджинія (США) провели експерименти з синтезу речовини, що володіє рекордними показниками по поглинанню водню при нормальних температурних умовах.

Композити на основі металевого титану продемонстрували можливість поглинання 12,4% водню (вагова частка водню в зразку). Це значно перевищує рівень 5,4% який був визначений Міністерством енергетики США як граничне значення, при досягненні якого має сенс підтримувати подальші розробки за рахунок федерального бюджету.

Автори дослідження виходили з теоретичних робіт, які передбачали можливість зв'язування молекулярного водню з титаном, якщо атом останнього вдасться зв'язати з вуглецевими наноструктурами. У цьому випадку, згідно з розрахунками теоретиків, один атом трітана зможе утримувати 3...5 молекул водню.

Новий матеріал отримали наступним чином. Спочатку титан випарювали в атмосфері етилену, де, мабуть, відбувається утворення зв'язку між окремими атомами титану і молекулами етилену (можливо з'єднання одного або двох атомів трітана з однією молекулою етилену). Утворені в газовій фазі з'єднання осаджували на поверхні давача поверхневих акустичних хвиль, за допомогою якого визначали наногравову кількість зв'язаного водню.

Вчені пояснюють, що отриманий матеріал поглинає водень в режимі, коли зв'язок між воднем і титаном сильніше, ніж при фізичній адсорбції, але він слабше, ніж при хемосорбції. Це відкриває широкі можливості для подальших досліджень, оскільки основна частина ранніх робіт з пошуку акумуляторів водню використовувала методи фізичної адсорбції, а для них були потрібні низькі температури. З іншого боку, методам хемосорбції для виділення водню необхідна підвищена температура для руйнування хімічного зв'язку між воднем і речовиною-поглиначем.

Дослідники підкреслюють, що їхня робота – лише найперший крок у новому напрямку, і планують проводити пошуки нових сполук титану з іншими органічними молекулами.

Корейські вчені з Сеульського державного університету розробили пластик – металоорганічний полімер, здатний запасати

великі обсяги водню і віддавати його в міру необхідності. Новий полімер на відміну від ВНТ, клатратів, ультратонких графітових шарів і інших наноструктурних матеріалів не вимагає низьких температур або високого тиску для закачування і зберігання водню.

Розробка може стати поворотним етапом в комерціалізації технологій паливних елементів. Полімер був знайдений в результаті комп'ютерного моделювання електронної структури, при цьому прораховані кілька комбінацій різних полімерів і металів і оцінені термодинамічні характеристики даних макромолекул на основі фундаментальних вихідних даних.

Серед полімерів в розрахунках фігурували поліпіррол, поліамід і поліацетилен, а в якості металів – скандій, ванадій і титан.

Крім того, розглядалися різні варіанти приєднання металу до полімерного ланцюга. У підсумку найкращі показники по здатності поглинання водню (7,6% за вагою, або 63 кг/м³ поглинаючого матеріалу) виявилися у комбінації поліацетилен–титан, яка до того ж є і найбільш дешевою з усіх. Поліацетилен взагалі у багатьох відносинах – полімер унікальний. У звичайному своєму стані він є діелектриком, однак при легуванні (введенні в нього домішок хімічним шляхом) поліацетилен стає провідником, як звичайні метали. На основі поліацетилену розроблені різні варіанти провідних полімерів.

У новому полімері у вуглецевому ланцюзі поліацетилену чергуються одинарні та подвійні зв'язки, при цьому кожен атом вуглецю пов'язаний ковалентним зв'язком з атомом водню, який, в свою чергу, може бути заміщений атомом титану.

В даний час корейські вчені працюють над синтезом нових полімерів і випробуванням їх абсорбційної ємності.

РОЗДІЛ 2. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

2.1 Загальні відомості

Магніт [(грец. Magnetis, від Magnetis lithos, букв. – камінь з Магнесії (ін. місто в Малій Азії)] – тіло, що володіє намагніченістю, тобто створює магнітне поле. Магнітними властивостями володіють магнітний залізняк, намагнічені магнітно-тверді матеріали (у вигляді підкови, смуги – постійні магніти) та ін. магнітні матеріали. Магніт

здатний притягувати залізо, нікель і деякі інші метали. Вільно підвішений магніт (наприклад магнітна стрілка в компасі) встановлюється в магнітному полі Землі так, що лінія, що з'єднує його полюса, спрямована приблизно уздовж меридіана; при цьому кінець магніту, звернений на північ, називається північним, а на південь – південним полюсом магніту. Застосовуються також електромагніти, в яких намагніченість створюється електричним струмом. Магніт широко використовують в техніці як автономні джерела постійного магнітного поля.

Магніт надпровідний – соленоїд або електромагніт з обмоткою з матеріалу, що знаходиться в стані надпровідності. Електричний струм, наведений у цій замкнутій накоротко обмотці, зберігається практично скільки завгодно довго і створює стабільне магнітне поле. Сучасні надпровідні матеріали дозволяють отримувати в надпровідному магніті поля з магнітною індукцією до 20 Т (200 кГс).

Матеріали, що володіють магнітними властивостями, називаються ***феромагнетиками***, а комплекс магнітних властивостей ***феромагнетизмом***. Головна особливість феромагнетиків (залізо, нікель, кобальт, гадоліній, тербій та ін., а так само їх сплави) – самодовільна намагніченість. Причина феромагнетизму – обмінна взаємодія електронів незаповнених оболонок атомів перехідних металів, що призводить до паралельності спинок цих електронів і, як наслідок, до паралельності їх магнітних моментів, тобто до самодовільної намагніченості (позитивна взаємодія). При негативній взаємодії має місце антипаралельна орієнтація спінових магнітних моментів, що призводить до антиферомагнетизму, при якому самодовільна намагніченість відсутня.

Магнетизм (від грец. magnetis – магніт) – сукупність явищ, пов'язаних з так званою магнітною взаємодією, яка в макроскопічних масштабах проявляється між електричними струмами, між струмами і магнітами (тобто тілами, що володіють магнітним моментом) і між магнітами. Ця взаємодія здійснюється за допомогою магнітного поля. Всі речовини в тій чи іншій мірі володіють магнітними властивостями (див. Магнетики), тому що електрони, протони і нейтрони, з яких побудовано атоми, володіють магнітними моментами. Залежно від природи носіїв магнетизму і характеру їх взаємодій розрізняють магнетизм слабовзаємодіючих частинок (діамагнетизм і парамагнетизм) і магнетизм речовин з атомним магнітним порядком

(ферромагнетизм, антиферромагнетизм і феримагнетизм). Магнітні властивості речовин пояснюються на підставі законів квантової механіки. Магнетизм проявляється у всіх фізико-хімічних процесах, що відбуваються в речовині. Магнітні поля існують у багатьох космічних тіл (зірок, Сонця, ряду планет Сонячної системи) і в космічному просторі. Ці поля впливають на рух заряджених частинок і визначають найважливіші астрофізичні і геомагнітні явища (сонячні спалахи, земні магнітні бурі, коливання радіопрозорості атмосфери і т.ін.). Магнітні властивості ряду речовин широко використовуються в електро- і радіотехніці, приладобудуванні, автоматизації, обчислювальній техніці і телемеханіці, в морської та космічної навігації, в геофізичних методах розвідки корисних копалин, для контролю якості металевих виробів (магнітна дефектоскопія).

Вивчення магнітних властивостей речовин дозволяє досліджувати структуру різних тіл і механізм процесів, які відбуваються в них.

Магнітні матеріали діляться на дві великі групи – магнітно-м'які і магнітно-тверді.

Магнітно-м'які матеріали – магнітні матеріали, які намагнічуються до насичення і перемагнічуються у відносно слабких магнітних полях напруженістю до сотень А/м; характеризуються високими значеннями щодо магнітної проникності початкової (10^3 – 10^6), невеликою коерцитивною силою. У техніці слабких струмів застосовують сплави на залізонікелевій основі (наприклад, *пермалой*), на железокобальтової основі (наприклад, *пермендюр*), змішані ферити (наприклад, з'єднання нікелевого і цинкового феритів).

До електротехнічних сталей відносяться сплави на основі заліза, що містять 0,3 – 6 % кремнію і 0,1 – 0,3 % марганцю; застосовуються у виробництві електричних генераторів, трансформаторів і т.д. Магнітно-м'які матеріали спеціального призначення включають *термомагнітні сплави і магнітострикційні матеріали*.

Магнітно-тверді матеріали – магнітно-жорсткі матеріали, які намагнічуються до насичення і перемагнічуються в порівняно сильних магнітних полях напруженістю до десятків кА/м; характеризуються високими значеннями коерцитивної сили, залишкової магнітної індукції (1 Т і більше; 1 Т = 10^4 Гс). З магнітно-твердих матеріалів в техніці застосовують: литі і порошкові (які не деформуються) магнітні матеріали типу Fe – Al – Ni – Co; сплави, які деформуються, типу

Fe – Co – Mo, Fe – Co – V, Pt – Co; ферити. В якості магнітно-твердих матеріалів використовуються також з'єднання рідкоземельних елементів (особливо легких) з кобальтом; магнітопласти і магнітоеластичні порошків аліні, алніко, феритів зі зв'язкою з пластмас і гуми; мікропорошкові магніти, що виготовляються з Fe, Fe – Co, Mn – Bi, SmCo_5 . З магнітно-твердих матеріалів виготовляють постійні магніти, які використовуються в вимірювальних приладах, мікродвигунах і т.п.

Магнітне насичення – стан речовини, при якому його намагніченість досягає граничного значення, яке не змінюється при подальшому збільшенні напруженості зовнішнього (намагнічуючого) магнітного поля. Магнітне насичення обмежує робочі магнітні потоки і викликає нелінійність характеристик у різних пристроїв з магнітними ланцюгами (електричні машини, трансформатори, електромагніти і т.п.).

Магнітне поле – одна з форм прояву електромагнітного поля, що відрізняється тим, що це поле діє тільки на рухомі електрично заряджені частинки і тіла, що володіють магнітним моментом. Магнітне поле створюється провідниками зі струмом, рухомими електрично зарядженими частинками і тілами, частками і тілами з відмінним від 0 магнітним моментом. Магнітне поле виникає також при зміні в часі електричного поля (відповідно при зміні в часі магнітного поля виникає електричне поле). Кількісні характеристики магнітного поля – **магнітна індукція і напруженість магнітного поля**.

Магнітна індукція – це силова характеристика магнітного поля, має розмірність – тесла (Т). Напруженість магнітного поля – векторна величина, виражається в А/м.

Деталі багатьох електротехнічних виробів, наприклад, осердя трансформаторів, піддаються багаторазовим намагнічуванням і розмагнічуванням. Важливою характеристикою для таких деталей, що визначає коефіцієнт виробу в цілому, є коерцитивна сила – напруженість магнітного поля, необхідна для повного розмагнічування попередньо намагніченого феромагнетика. Процеси намагнічування і розмагнічування можна проілюструвати за допомогою магнітного гистерезиса, що представляє собою різницю в значеннях намагніченості феромагнетика при одній і той же напруженості H намагнічуючого поля в залежності від значення

намагнічування.

Для виготовлення виробів, що працюють в умовах магнітного гістерезису, застосовується трансформаторна сталь з вмістом 2,8–4,5 % Si і до 0,06 % C. Сталь відрізняється високою магнітною проникністю і низькою коерцитивною силою. Застосовується для виготовлення осердя трансформаторів, електромагнітів і реле, в електричних машинах і т.п.

Крім компактних матеріалів, таких, як електротехнічні сталі та ін. сплави, все більш широке застосування знаходять наноматеріали у вигляді композитів і аморфних сплавів.

2.2 Фізичні та магнітні властивості наноматеріалів

Порівняння інших фізичних властивостей наноматеріалів показує, що вони істотно відрізняються від властивостей крупнокристалічних матеріалів (табл. 2.1).

У наноструктурних феромагнітних матеріалах, в яких розміри зерен стають порівнянними з розмірами доменів, істотно (в 10 разів) зростає коерцитивна сила, а доменна структура за своїм характером відрізняється від структури в звичайних матеріалах. В об'ємних наноструктурних кремнії і германії змінюються оптичні властивості.

Таблиця 2.1 - Фізичні властивості металів в наноструктурному (НС) і крупнокристалічному (КК) станах

Властивості	Матеріал	Значення	
		НС	КК
Температура Кюрі, К	Никель	595	631
Намагніченість насичення, А·м ² /кг	Никель	38,1	56,2
Температура Дебая, К	Железо	240 *	467
Коефіцієнт дифузії, м ² /с	Медь в никеле	1·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰
Межа розчинності при 293 К, %	Углерод в α-железе	1,2	0,06
Модуль Юнга, ГПа	Медь	115	128

Вельми істотно можуть змінюватися магнітні властивості наночастинок в порівнянні з масивним матеріалом. Це видно з зіставлення властивостей масивного матеріалу і наночастинок з цього матеріалу на прикладі ряду металів:

	Масив	Наночастинки
Na, R, Rh, Pd Fe, Co, Ni, Cd, Tb Cr	Парамагнетик Ферромагнетик Антиферромагнетик	Ферромагнетик Супермагнетик Порушений парамагнетик

Як відомо, за магнітними властивостями речовини підрозділяються на діамагнетики (наприклад, Cu, Ag, Au), парамагнетики (Pd, Ti, Zr), ферромагнетики (Fe, Ni, Co). Розмір зерна впливає на магнітні властивості матеріалів, що представляє особливий інтерес для високощільного запису і зберігання інформації. На рис. 2.1 представлено вплив виду, структури і розміру зерна на коерцитивну силу H_c , індукцію насичення B_s і магнітну насичуваність μ ряду феромагнітних матеріалів. З представлених даних видно, що за цими показниками як аморфні, так і нанокристалічні сплави істотно перевершують Mn – Zn ферити, крем'яністі сталі (залізо) і Fe – Co сплави.

Магнітні нанокompозити. В даний час виробники проявляють підвищений інтерес до композитних магнітів, які забезпечують підвищення рівня технічних параметрів магнітних систем при одночасному зменшенні їх габаритів. Перш за все, нові магнітні матеріали застосовуються в малогабаритних, надшвидкісних електродвигунах і генераторах для авіакосмічної, автомобільної і приладобудівної галузей. Так, з використанням ефекту Виганда були створені магнітні мікрокомпозитні матеріали на основі сплавів «Co – Fe – Nb» і «Fe – Ni». Отримання бістабільного магнітного дроту полягає в тому, що заготовку, що складається з магнітом'якого осердя і магнітонапівжорсткої оболонки, піддають обтисненню і волочінню. Потім її відпалюють при температурі 1000...1200°C, проводять волочіння до кінцевого діаметра 0,1...0,3 мм і піддають деформації. Деформація полягає в розтягуванні зусиллям 5...10 кг/мм² і крученні з щільністю прокручування 2...5 об/см. В результаті такої обробки петля гистерезису дроту набуває дві ділянки зі стрибкоподібною зміною намагніченості при значеннях зовнішнього магнітного поля. При перемагнічуванні бістабільного магнітного дроту зовнішнім полем в зчитувальній котушці, розміщеній на дроті, наводиться імпульс електрорушійної сили, що відповідає основному або додатковому стрибку намагніченості. Розроблена і запатентована

технологія отримання нанокристалічних магнітних матеріалів методом відцентрового розпилення розплаву (рис. 2.2). Нанокристалічні магнітні матеріали перевершують відомі ферити барію і стронцію по магнітній енергії в 6 – 8 разів.

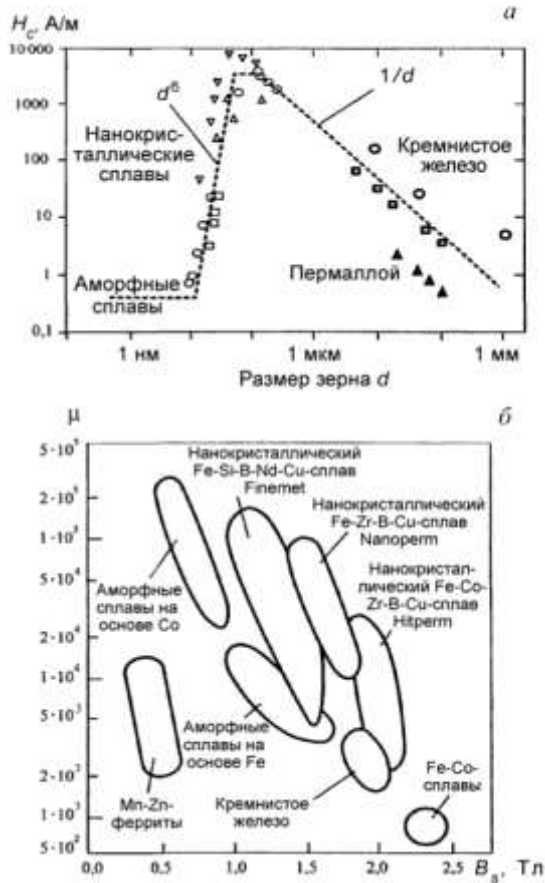


Рисунок 2.1 - Вплив структури і розміру зерна на коерцитивну силу H_c (а), індукцію насичення B_s і магнітну насичуваність μ (б) при $f = 1$ кГц ряду сучасних феромагнітних матеріалів



а - зливки, б - аморфний порошок, в - вироби
Рисунок 2.2 - Магнітні нанокомпозити

Високі магнітні властивості композитних матеріалів досягаються при точному дотриманні фазового складу матеріалу і створенні структури з розміром кристалітів основної магнітної фази 20...30 нм. Для цього використовується багатоетапна технологія, що включає: отримання злитків вихідних сплавів в аморфному стані; кристалізаційний відпал і отримання порошків з необхідною нанокристалічною структурою.

Магнітні нанокомпозити перспективні для використання в приладах діагностики стану елементів конструкцій активних зон ядерних реакторів, а також в магнітних підвісах високошвидкісних пристроїв, застосовуваних в атомній техніці.

Наноматеріали в системах безпеки. Сучасні досягнення в галузі наноматеріалів і нанотехнологій відкривають нові можливості для підвищення характеристик систем безпеки і є по своїй суті інноваційними, оскільки спрямовані на створення головним чином нової продукції, затребуваної ринком систем безпеки, відображені в наступних прикладах створення технічних засобів безпеки на базі нанотехнологій і наноматеріалів.

1. Нанодатчики на різних фізичних принципах: тунельні датчики тиску; інтелектуальні датчики «розумний пил»; розподілені масиви наносенсорів типу «розумний пил»; для охорони кордонів і периметрів об'єктів; датчики надраннього виявлення пожеж. Нанодатчики на основі тунельного ефекту мають надвисоку чутливість в діапазоні від 0,1 Гц до 200 кГц і можуть бути використані в системах сейсмо- і акустолокації, моніторингу, контролю міцності матеріалів. Чутливим елементом датчика є наносистема, що складається з провідної голки, виконаної з застосуванням кремнієвої

мікромеханіки, надтонкої шаруватої гофрованої мембрани і системи підтримки тунельного струму.

2. Антитерористичні засоби, в тому числі спектральні наноаналізatori наднизьких концентрацій заборонених до розповсюдження речовин. Багатофункціональні сенсори «електронний ніс» для виявлення та ідентифікації надмалих кількостей небезпечних речовин. На рис. 2.3 показана наносенсорна нейроподібна система «електронний ніс», що включає в себе блок наносенсорів, систему запису реєстрації сигналів і програмне забезпечення розпізнавання нюхових образів. Принцип роботи приладу полягає у вимірюванні електропровідності набору хімічних сенсорів при їх взаємодії з парами речовин. В результаті адсорбції молекул досліджуваної речовини електропровідність чутливих матеріалів сенсорів збільшується. Математична обробка даних сенсорного масиву дозволяє сформувати хімічний образ аналізованого речовини.



Рисунок 2.3 - Схема «електронного носа»

3. Системи контролю і управління доступу; ідентифікаційні документи і системи контролю і управління доступу на базі наноміток і нанопам'яті; замкові пристрої для режимних приміщень з унікальними електронними ключами – наномітками; нові засоби і методи контролю та захисту документів від підробки, наприклад, на основі наноматеріалів, мікродруку, тонких електронних схем, паперу з

додаванням наночастинок, компактних пристроїв зчитування даних

4. Більш компактні і інформативні портативні і стаціонарні металопукачі і детектори руху на основі наносенсорів. Технології створення нанорозмірних гетеромагнітних структур з підвищеною стійкістю до механіко-кліматичних впливів і впливів спеціальних факторів

2.3 Магнітні властивості аморфних сплавів

Для промислового застосування найбільший інтерес представляє феромагнітний стан аморфних сплавів. Враховуючи те, що феромагнетизм в основному обумовлений обмінною взаємодією атомів між найближчими сусідами, для його прояву не обов'язкова суворо 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 ($B_s = 1,5 - 1,6$ Тл) і низькими втратами на перемагнічування при звичайних і підвищених частотах (табл. 2.2).

Рисунок 2.2 - Магнітні властивості електротехнічних аморфних сплавів

Сплав	B_s , Тл	H_C , А/м	Питомі витрати, Вт/кг	ρ , мкОм·см	$\lambda_s \cdot$ 10^6
Fe ₈₂ Si ₈ B ₁₀ (Amomet)	1,60	2,4	$P_{1,6/60} = 0,24$	155	33
Fe ₈₁ B ₁₃ Si ₄ C ₂ (Amomet)	1,60	0,6	$P_{1,63/50} = 0,06$	125	40
Fe ₈₁ B ₁₃ Si _{4,5} C _{1,5} (Metglas 2605 SC)	1,60	4,8	$P_{1,26/60} = 0,26$	125	40

Аморфні металеві сплави на основі заліза застосовуються як

матеріали для осердя 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: температурою Кюрі (вона повинна бути досить високою і наближатися до температури Кюрі кращих кристалічних магнітом'яких сплавів або перевищувати її); магнітною проникністю; коерцитивною силою; індукцією насичення і питомого електроопору (для аморфних сплавів він принаймні в 3 рази вище, ніж для кристалічних). Цими властивостями можна керувати не тільки при зміні хімічного складу, але і шляхом відпалу, в тому числі в магнітному полі. Наприклад, сплав $(\text{Fe}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_{76}\text{Si}_{14}\text{B}_{10}$ 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 галузь 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 наведені в табл. 2.3.

Стрічки з аморфних кобальтових сплавів застосовують в осерді 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 температурно-чутливих датчиків, а також високочутливих модуляційних магнітних перетворювачів.

Таблиця 2.3 - Магнітні властивості аморфних сплавів на основі кобальту

Показник	Сплав								
	71КНСЗ	84КСР		86КГСР		84КХСР, ТО	82К3ХСР, ТО	82К2ХСР, ТО	82КГМСР
		ТМО	ТО*	ТО	ТМО				
B_S , Тл, в полі 800 А/м, не менше	0,5	0,7	0,7	0,95	0,95	0,58	0,43	0,33	0,7
H_C , А/м, не більше	0,8	—	0,5	0,8	0,8	0,8	0,48	0,48	0,5
$\mu_{нач}$, не менше, при $H = 0,08$ А/м	20000	—	10000	5000	—	20000	80000	90000	20000
B_r / B_S	—	<0,05	>0,4	>0,3	<0,05	>0,5	—	—	0,05

* ТО - термообробка без накладання магнітного поля

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

2.4 Термічна стабільність аморфних сплавів

Оскільки АМС знаходяться в нерівноважному 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 помітною зміна властивостей.

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

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 високої 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 700 К (приблизно $0,5 T_{пл}$) протягом декількох хвилин. Тривала експлуатація цих матеріалів протягом кількох років можлива лише при температурах нижче зазначеної приблизно на 300 К. Введення до складу сплаву для підвищення термічної стабільності металевих стекел додаткових елементів – металів або металоїдів – підвищує температуру і енергію активації кристалізації. Підвищення енергії активації призводить до різкого збільшення термічної стабільності періоду збереження аморфної структури при помірних температурах.

2.5 Застосування аморфних кристалічних сплавів

Аморфні елінвари використовують для виготовлення сейсмотатчиків, мембран манометрів, датчиків швидкості, прискорення й крутильного 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/см^3 , електроопір $0,9 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, межа витривалості при

вигині близько 800 МПа на базі 10^7 циклів. Сплав рекомендується для виготовлення пружин, мембран і контактів.

Аморфні матеріали використовують для армування трубок високого тиску, виготовлення металокорду шин та 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 – лека для гоління, рулетки та ін.

Аморфні високовуглецеві сталі, що містять Cr, Mo, W, мають високий опір руйнуванню і термічній стабільності: наприклад, $\text{Fe}_{54}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{12}\text{C}_{18}$ 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 окрихчання 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 осерді трансформаторів, а також сплавів Ni – Fe з високою магнітною проникністю. Відсутність магнітокрystalічної анізотропії в поєднанні з досить високим електроопором знижує втрати на вихрові струми, особливо на високих частотах. Втрати в осерді 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 стекел має широку перспективу.

Крім надзвичайно високої початкової проникності, особливо на високих частотах (10 кГц), а також нульової магнітострикції, металеві скла на основі кобальту мають високу твердість і добрі 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 в звуко-, відео-, комп'ютерному та іншому записуючому обладнанні.

Поєднання високої міцності, корозійної стійкості та зносостійкості, а також магнітом'яких властивостей обумовлює можливість і інших галузей застосування. Наприклад, можливе використання таких стеклових 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 лютування є те, що стрічка гомогенна за складом і забезпечує надійний контакт у всіх точках виробів, що підлягає люту. Припої мають високу корозійну стійкість. Вони використовуються в авіаційній і космічній техніці.

За корозійною стійкістю АМС є принципово новими матеріалами.

В АМС відсутні такі макроскопічні дефекти, властиві кристалічним матеріалами, як ізоляція, сегрегації, 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 рис. 2.4 представлені швидкості корозії кристалічних зразків хромистих сталей і аморфних сплавів $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$, визначені за втратою маси зразків, витриманих в концентрованому розчині NiCl . 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 ч.

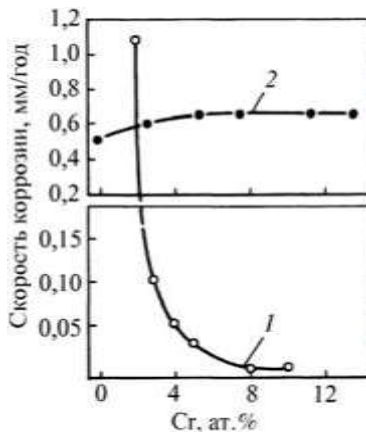


Рисунок 2.4 - Вплив вмісту хрому на швидкість корозії аморфного сплаву $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ (1) і кристалічного FeCr (2) в 1 н. NaCl при 30°C

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

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

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 1 н. 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 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$, пасивуючись навіть в такому концентрованому розчині, як 12 н розчин соляної кислоти при 60°C , взагалі майже не кородує. За корозійної стійкості 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. 2.4).

Таблиця 2.4 - Властивості і основні галузі застосування аморфних металічних матеріалів

Склад сплаву	Властивості	Застосування
$\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Висока міцність, висока в'язкість	Дріт, армуючі матеріали, пружини, ріжучий інструмент
$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$	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 витрати	Осердя трансформаторів, перетворювачі, дроселі
$\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	Висока магнітна проникність, низька коерцитивна сила	Магнітні головки і екрани, магнетометри, сигнальні пристрої

Fe ₈₃ B ₁₇	Постійність модулів пружності і температурного коефіцієнта лінійного розширення	Інварні и 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 обмежена через їх низьку зварюваності.

РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОМАТЕРІАЛИ В ТЕХНІЦІ

В останні роки в матеріалознавстві формується нова концепція – конструювання так званих інтелектуальних або розумних матеріалів (intelligence або smart materials), які можуть адаптуватися до мінливих зовнішніх умов і змінювати свої властивості в заданому напрямку самі, без участі людини або керуючого впливу.

Розглянемо лише кілька характерних прикладів з цієї галузі, що дають уявлення про принципові підходи до дизайну функціональних матеріалів і їх можливості

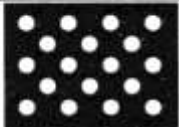
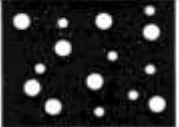
3.1 Нанопористі матеріали

Чисто формально нанопористі матеріали можна розглядати як нанокомпозиційні, в яких пори грають роль другої фази, випадково чи закономірно розподіленої в матриці (табл. 3.1). Однак є кілька фізичних причин для того, щоб виділити їх в окремий клас матеріалів.

Наявність великої кількості дрібних пор або каналів (їх поперечний розмір може коливатися від 0,3...0,4 нм до одиниць мікрометрів) надає нанопористим матеріалам ряд особливих фізичних властивостей, завдяки яким ці матеріали знаходять широке застосування в каталізі, хімічних технологіях, очищенні та фільтрації рідких і газоподібних середовищ, в біотехнологіях, нанoeлектроніці та інших областях. «Поверхневе» пояснення такої специфіки полягає в тому, що вільна і доступна для взаємодії з газами і рідинами поверхня може перевищувати таку в суцільних твердих тілах на порядки

величин і досягати приблизно $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Це сприятливо позначається на протіканні гетерофазних хімічних і каталітичних реакцій, сприяє зростанню сорбційної ємності і т.п. Однак просте збільшення питомої поверхні далеко не вичерпує причин підвищення подібної активності нанопористих матеріалів. Велике відносне число атомів, що знаходяться на поверхні і в поверхневих шарах з високою кривизною, може радикально змінити властивості самого матеріалу, так і властивості атомів і молекул, адсорбованих порами з навколишнього середовища.

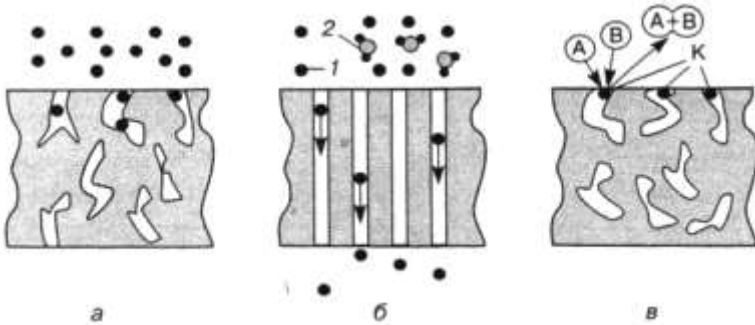
Таблиця 3.1 - Основні типи нанопористих матеріалів

Нанопористые материалы	Упорядоченные	Неупорядоченные
С несквозными порами		
С сквозными порами		

Інша важлива характеристика пористих тіл – проникність для газових і рідких середовищ. При нанометрових поперечних розмірах пор вона може стати відмінною для молекул різних форм і розмірів, і нанопористі матеріали можуть використовуватися в селективних молекулярних ситах і фільтрах (рис. 3.1).

Вони застосовуються в протигазах, системах автономного життєзабезпечення на підводних човнах і населених космічних станціях, можуть використовуватися в фільтрах для тонкої очистки повітря і води від забруднень (в тому числі від хімічних і бактеріологічних отруйних речовин). Для цієї ефективної роботи важливо перевершити *перколяційну межу*, за якою не пов'язані між собою пори і канали починають утворювати наскрізні проходи для пропускання текучого середовища. У подібних програмах особливу цінність набувають матеріали з наскрізними каналами правильної геометричної форми і однаковими розмірами, оскільки чим менше розкид останніх, тим краще селективні властивості фільтра.

Важливими додатковими характеристиками нанопористих матеріалів (як, втім, і інших НМ) є температурна і хімічна стабільність, механічна міцність, вартість, технологічність.



а – адсорбція; *б* – фільтрація, розділення сумішей; *в* – каталіз.

1 – маленькі молекули; 2 – великі молекули;

K – наночастинки каталізатора; A і B – вихідні реагенти;

A + B – продукт, що синтезується

Рисунок 3.1 - Три основних види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем.

Що стосується основного матеріалу або технології, які використовуються у виробництві нанопористих матеріалів, то їх можна розділити на керамічні, металеві, напівпровідникові, полімерні і біологічні.

У хімічній, металургійній, біотехнологічній промисловості одним з найбільш популярних типів використовуваних нанопористих матеріалів є **цеоліти** – алюмосилікати, які отримують з особливих глин. Після спеціальної термообробки в них формуються пори з розмірами приблизно від 0,1 до 10 нм, що створюють тривимірну структуру з наскрізними каналами. Розмір пор залежить від числа атомів кисню в циклічних структурах, що утворюють цеоліти, що дозволяє легко «налаштовувати» матеріал на поглинання певних молекул або поділ їх сумішей в мембранних фільтрах. На початку 1990-х рр. фірма Mobile Oil повідомила про завершення розробки нового класу алюмосилікатів (MCM – 41 та ін.), що містять упорядковані циліндричні пори діаметром від 2 до 10 нм з малою дисперсією розмірів і, отже, що володіють високою селективністю.

Розроблено високомолекулярні аналоги цеолітів – заміщені

поліацетіленові, фталоціанінові і порфіринові сітчасті полімери з питомою поверхнею більше $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Вони вже використовуються в якості ефективних сорберів фенолів з стічних вод, селективних мембран для поділу компонентів у розчинах, субстратів для каталізаторів і ін.

Врівні з цеолітами вельми інтенсивно досліджуються мезопористі кварцити, пористий кремній і споріднені структури, що мають численні застосування. Особливий клас складають нанопористі мембрани штучного і природного (біологічного) походження.

Іншим традиційним пористим матеріалом є активоване вугілля. Величезну перспективу різноманітних додатків в промисловості, на транспорті, в медицині, енергетиці, захисту навколишнього середовища і так далі мають вуглецеві напористі матеріали на основі фулеритів і НТ. Зокрема, їх висока сорбційна здатність по відношенню до водню дозволяє сподіватися на створення високоефективних паливних елементів для екологічно чистої і не залежної від нафти водневої енергетики. Інтенсивно обговорюються можливості створення і селективних мембран з НТ.

Ще однією цікавою і перспективною галуззю додатків нанопористих середовищ є створення на їх основі нових магнітних матеріалів з унікальними властивостями шляхом заповнення пор магнітними наночастинками. Зацікавленість до магнітних наноструктур викликає бажання створити високошільні, терабітні носії інформації (в перспективі з щільністю близько $1 \text{ Тб}/\text{см}^2$ (терабіт на квадратний сантиметр), що приблизно на 2-3 порядки перевищує в існуючих зараз комерційних системах запису і зберігання інформації). Матрицею для розміщення нанокрісталиків, несучих 1 біт інформації кожен, можуть служити цеоліти, пористий кремній, нанопористі полімери та ін.

Пористий кремній. Великий інтерес викликало відкриття в 1990 р. люмінесценції пористого кремнію в області видимого діапазону світла, яка відсутня у звичайного монокристалічного кремнію (в ньому, як відомо, спостерігається лише слабка флюоресценція в інфрачервоній області спектра з енергією квантів близько $1,0 \dots 1,2 \text{ эВ}$, близької до ширини забороненої зони). Крім фотолюмінесценції пористий кремній демонструє також катодолюмінесценцію і електролюмінесценцію (тобто випускання видимого світла під дії прикладеної напруги або падаючих на його

поверхню електронів). Можливість використання пористого кремнію для створення оптоелектронних пар, дисплеїв, індикаторів, фотоперетворювачів і подібного вельми приваблива, оскільки при цьому передбачається, що за основу буде взята добре освоєна промисловістю планарна «кремнієва» технологія.

Кремній в різних модифікаціях дозволяє перетворювати світлову енергію в електричну, що давно використовується в сонячних батареях і фотоприймачах. Але зворотний процес – перетворення електричної енергії в оптичне випромінювання – в ньому вкрай неефективний в наслідок деяких особливостей його зонної структури. Однак в 1990 р Л. Кенхем з Великобританії виявив, що в іншій модифікації – високопористому кремнії – спостерігається фотолюмінесценція з виходом до 10% (квантовий вихід – це відношення числа випущених часток до числа падаючих на речовину). Незабаром було повідомлено і про ефективну електролюмінесценцію з пористого кремнію. Даний матеріал отримують електрохімічним травленням поверхні монокристалічного кремнію в плавиковій кислоті. Залежно від режимів травлення можна отримувати різні структури пористості: систему каналів або стовпчиків діаметром від одиниць до тисяч нанометрів і глибиною від одиниць до сотень мікрометрів (рис. 3.2). Величину пористості при цьому можна варіювати від 5 до 95%



Рисунок 3.2 - Високопористий кремній у вигляді «щітки» з квантових ниток, отриманих електрохімічним травленням поверхні монокристалічного кремнію

У структурах з високою пористістю і нанорозмірними порами або волокнами питома поверхня може досягати сотень квадратних метрів на грам. По суті, утворюється система паралельних квазіоднорізних квантових ниток, в результаті чого енергетичний спектр поверхневого шару істотно змінюється (внаслідок квантового розмірного ефекту). Тривалість обробки впливає на характер одержуваної поверхневої структури і, як наслідок, на спектр люмінесценції. Максимум спектра може лежати як у видимій, так і в ближній інфрачервоній області (рис. 3.3). Таким чином, стає можливою генерація випромінювання червоного, зеленого і синього кольору, що ідеально підходить для створення кольорових дисплеїв, в яких можна використовувати всього лише один матеріал і одну технологію. Маючи такий матеріал, можна створювати на поверхні підкладки лазерні випромінювачі, фотоприймач і електронні компоненти, тобто гібридні оптоелектронні прилади, не виходячи за рамки «кремніевої» матеріальної основи і технології. Крім того, пористий кремній може застосовуватися в оптичних інтерференційних фільтрах, теплозахисних плівках як буферний шар для металізації, в сенсорах та інших виробках опто- та мікроелектроніки.

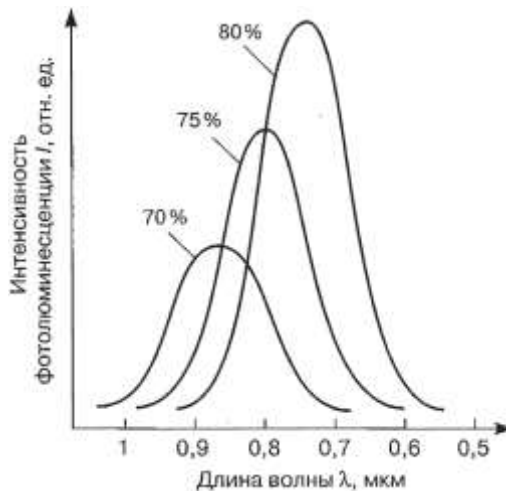


Рисунок 3.3 - Спектри фотолюмінесценції пористого кремнію, при пористості, вказаній на кривій

Напружений кремній. Розробки приладів з використанням напруженого (тобто пружно деформованого) кремнію почалися лише кілька років тому, але компанія Intel вже застосовує його в своїх серійних чіпах для збільшення швидкості перемикання осередків. Деталі технології не розкриваються, проте ясно, що розтягнення кристалічної решітки під дією спеціально наведених внутрішніх напружень деформує електронні орбіталі ковалентних зв'язків між атомами і робить рухливість електронів в зоні провідності вищою в напрямку розтягування. Стиснення решітки, в свою чергу, збільшує рухливість дірок. Додатково наносяться при підвищених температурах шари, що мають відмінні від кремнію коефіцієнти термічного розширення, при охолодженні до кімнатної температури створюють деформації необхідного знака. Деформація решітки кремнію всього на 1% дає збільшення швидкості перемикання в польовому транзисторі до 20%. При цьому собівартість транзистора збільшується всього на 2%, що є яскравим прикладом того, як механічні фактори можуть сильно вплинути на електронні характеристики напівпровідника і приладу на його основі.

Самостійним напрямком можна вважати розвиток методів інтеркаляції (впровадження) чужорідних атомів, молекул, наночастинок в пористі і шаруваті структури. В якості середовищ-господарів використовуються різні неорганічні оксиди (найчастіше силікати) і халькогеніди металів. Нанооб'єкти можуть впроваджуватися або адсорбуватися в готовому вигляді ззовні (хоча властивості їх і не залишаються незмінними, а сильно модифікуються під впливом оточення), а можуть і вирощуватися в каналах, порах, міжшарових порожнинах. Нарешті, такі структури можуть бути отримані методами самозборки. Інтеркаліровані і добре впорядковані компоненти таких нанокомпозитів (наносендвічей) представляють великий інтерес для багатьох галузей виробництва: наноелектроніки, оптоелектроніки, медицини та ін.

3.2 Надпровідність

Надпровідність – зникнення електричного опору деяких металів, сплавів і хімічних сполук при температурах $T \leq T_c$, де T_c – критична температура для даної речовини. Значення T_c порівняно малі. Надпровідність обумовлена надтекучістю електронів провідності, що

виникають при низьких температурах завдяки утворенню пов'язаних пар електронів, спини яких спрямовані у взаємно протилежні сторони. Надпровідність використовують в вимірювальних приладах, надпровідних електромагнітах і т.д. Зусилля вчених різних країн спрямовані на підвищення критичної температури. Так, в 1986 р І.Г. Беднорцем і К.А. Мюллером відкрито явище високотемпературної надпровідності (ВТНП) у складних купратах. Спочатку воно було виявлено в з'єднаннях типу $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, а потім і в інших купратах: $\text{La}_x\text{Cu}_x\text{S}_x\text{O}_x$, $\text{Y}_x\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Ti}_x\text{Ba}_x\text{Ca}_x\text{Cu}_x\text{O}_x$ і ін. (δ означає невелике відхилення від стехіометричного складу). Після цього почалося інтенсивне дослідження природи їх унікальних властивостей і методів хімічного синтезу. В результаті за кілька років вдалося підняти критичну температуру T_c переходу в надпровідний стан до $T_c > 100 \text{ K}$ (а при високому тиску - і до $T_c > 160 \text{ K}$). Зокрема, були синтезовані купрати, що містять ртуть, виду $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ з рекордними значеннями $T_c = 138 \text{ K}$. Не можна сказати, що за двадцятирічну історію вивчення ВТНП вдалося вирішити всі проблеми з їхньою стабільністю в часі, технологічністю, нарешті, з самої фізикою даного явища, проте перспективи його використання у багатьох галузях – мікроелектроніці, обчислювальній техніці, медицині, енергетиці – залишаються дуже обнадійливими. Найбільш пріоритетним завданням є розкриття механізмів ВТНП і створення на цій основі матеріалів з надпровідними властивостями при температурах, близьких до кімнатних.

В галузі матеріалознавства необхідно вирішити проблеми гарантованого отримання і тривалого збереження заданих властивостей вищевказаних керамічних матеріалів, поліпшення їх фізико-механічних характеристик і технологічності при обробці і застосуванні в готових виробках. Після рішення таких задач очікується широке практичне використання ВТНП в потужних енергетичних установках (машинних і магнітогідродинамічних генераторах електроенергії, трансформаторах, лініях електропередачі), в транспортних засобах на магнітних подушках, в магнітних системах термоядерних реакторів і прискорювачів елементарних частинок, медичних томографах, суперкомп'ютерах та т.ін.

3.3 Магнітні властивості

Зазвичай під магнітними мають на увазі речовини, які відчувають мимовільне упорядкування атомних магнітних моментів того чи іншого виду за певних умов. Найбільш відомий клас таких магнітовпорядкованих речовин називається **ферромагнетиками**. Магнітне впорядкування відбувається в межах певної ділянки, званої **доменом**, що і визначає специфічні властивості таких матеріалів. Ясно, що зі зменшенням розмірів частинок R^* або елементів структури до характерних розмірів доменів R_d магнітні властивості речовини зміняться. Особливо сильні зміни виникають при $R^* \leq R_d$.

Ізольовані або об'єднані в кластери однодоменні утворення становлять великий інтерес як для фундаментальної науки, так і для прикладної, зокрема, як середовища для високощільного запису і зберігання інформації. Подальше зменшення розмірів частинки призводить до втрати ферромагнітних властивостей (зазвичай при $R^* \leq 10 \dots 30$ нм в умовах кімнатної температури) і переходу її спочатку в суперпарамагнітний, а потім просто в парамагнітний стан.

Як характерний приклад наведемо дані про вплив розмірів зерна на властивості сучасних магнітом'яких матеріалів (див. рис. 2.2), з яких випливає, що перехід до наноструктурного стану різко зменшує напруженість поля, необхідну для перемагнічування. Це обіцяє великі перспективи і економію як у потужній енергетичній електротехніці (трансформатори, електродвигуни, генератори), так і в інформаційних технологіях (магнітні головки для запису і зчитування інформації на магнітних носіях і т.п.). Наноструктуровані магнітожорсткі матеріали застосовуються для створення сильних постійних магнітів, магнітних середовищ для запису і зберігання даних, мікро- і наноелектромеханічні систем.

В принципі, будь-які матеріали змінюють свій питомий електричний опір ρ під дією магнітного поля B на ту чи іншу величину $\delta\rho$. Так, в металах під дією сили Лоренца траєкторії руху носіїв заряду – вільних електронів – викривляються, в результаті чого ρ зростає (виняток становлять ферромагнетики, в яких воно падає з ростом поля). Ці зміни невеликі: у типових металів $\delta\rho / \rho \approx 10^{-4}$ при $B = 1$ Тл.

На початку 90-х рр. XX ст. в з'єднаннях типу $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_x\text{Ba})_x\text{MnO}_3$ зі структурою перовскіту (титану кальцію CaTiO_3) був відкритий ефект гігантського магнітоопору, тобто багаторазового зміни

питомого опору під дією помірних магнітних полів. Найбільш сильно він проявляється в епітаксійних плівках і багатошарових структурах. Фізичні причини ефекту полягають у наступному. За відсутності магнітного поля спини носіїв в сусідніх шарах цих багатошарових структур зорієнтовані антипаралельно, як у антиферомагнетиків. При накладенні магнітного поля всі вони орієнтуються по полю, і розсіювання носіїв на кордонах різко зменшується. У деяких манганітах (багатокомлексних з'єднаннях на основі оксиду марганцю) ефект досягає восьми порядків величини, у зв'язку з чим його стали називати колосальним.

Потенційні можливості таких матеріалів пов'язують зі створенням магнітних середовищ для надщільних носіїв інформації, високочутливих датчиків магнітного поля, температури, переміщень, інфрачервоного випромінювання. Однак для широкого практичного застосування необхідно значно знизити необхідні магнітні поля і підвищити робочу температуру, при яких цей ефект буде мати ще достатню величину.

3.4 Сплави з пам'яттю форми

Широко відомі сплави з пам'яттю форми, тобто здатні відновлювати вихідну форму після пластичної деформації в результаті розвантаження або нагрівання. Основним мікроскопічним механізмом відновлення форми є мартеністне перетворення, при якому зміна взаємного розташування складаючих кристал атомів відбувається шляхом їх впорядкованого переміщення, причому відносні зсуви сусідніх атомів малі в порівнянні з міжатомною відстанню. Знайдено досить багато дво- і багатокомпонентних сплавів, що володіють цією властивістю: $\text{Cu} - \text{Al} - (\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})$, $\text{Au} - \text{Cd}$, $\text{Ag} - \text{Cd}$, $\text{Cu} - \text{Zn} - \text{Sn}$ і ін., але найбільш цікавий для практичних застосувань сплав титану і нікелю $\text{Ti} - \text{Ni}$. Встановлено, що такий сплав, будучи наноструктурованим, володіє більш високими експлуатаційними характеристиками, ніж звичайний полікристалічний. Сплави з пам'яттю форми знаходять застосування в конструкціях антен космічних апаратів, що розгортаються, в термочутливих силових елементах, захопах, маніпуляторах, роз'ємних та нероз'ємних з'єднаннях, медицині, ортопедії та ін.

3.5 Сплави з низьким коефіцієнтом температурного розширення

Для точної механіки і прецизійного приладобудування необхідні сплави з низьким коефіцієнтом температурного розширення. Традиційний матеріал для цих застосувань – інвари (сплави на основі заліза і нікелю), які мають коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = (1 \dots 2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$ (проти $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ у звичайної вуглецевої сталі).

Група співробітників Мічиганського університету (США) створила інтерметалічний сплав ітербію, галію і германію ($\text{Yb} - \text{Ga} - \text{Ge}$), що демонструє нульовий коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні температур від 100 до 350 K. Така поведінка пояснюється перерозподілом електронної густини між різновалентними іонами ітербію при зміні температур. При підвищенні температури частина двовалентних іонів ітербію перетворюється в тривалентні, що займають менший об'єм. В результаті обсяг елементарної комірки при деякому співвідношенні галію і германію залишається незмінним.

3.6 Наномембрани і нанофільтри

Металеві об'ємні нанофільтри перспективні для використання в системах водопідготовки і очищення теплоносія реакторів АЕС. Наномембрани, нанофільтри, нанокаталізатори використовуються в ядерній енергетиці, в системах водопідготовки і очищення теплоносіїв, допалювання радіолітичного водню, очищення повітря, технологічних газів і інших цілей

Дослідно-промислові установки з використанням нанофільтрації використовуються для допалювання водню в системах водневої безпеки АЕС, для переробки рідких радіоактивних відходів, очищення газів від радіоактивних аерозолів, тонкого очищення повітря і технологічних газів.

На рис. 3.4. приведена принципова схема очищення мембранної технології. Така технологія дозволяє знижувати активність радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr на чотири порядки (табл. 3.2). Нанофільтри (цеоліт, Al_2O_3 , оксиди Cu , Sn , Ni , Bi) – новий напрямок використання розвитку нанотехнології для ультрафільтрації, заснований на

створенні в обсязі системи сполучених розгалужених каналів, що мають нерегулярний перетин від мікрометричного до нанометричного розміру. Металеві об'ємні нанофільтри перспективні для використання в якості теплових труб. Вироби подібного типу застосовуються в космосі як елементи системи забезпечення життєдіяльності космонавтів на МКС, використовуються в медичній техніці для стерилізації рідин, очищення середовищ в харчовій промисловості.

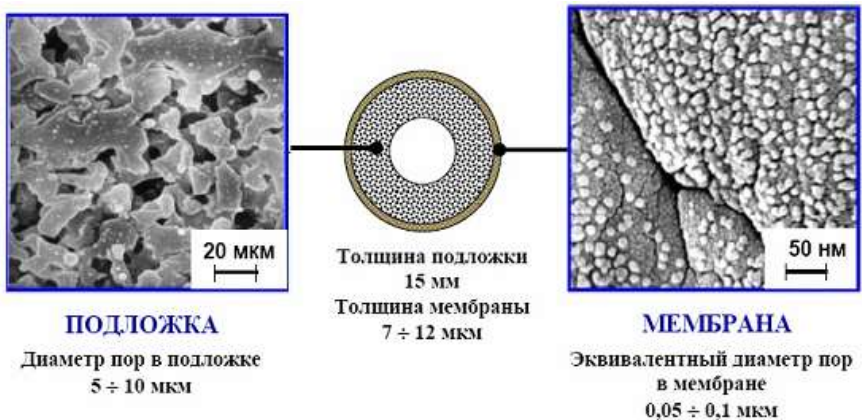


Рисунок 3.4 - Принципова схема очищення мембранної технології

Таблица 3.2 - Результаты очищения рідких радіоактивных відходів (РРВ)

Радіонуклід	Початкова активність A_n^- , Бк/л	Кінцева активність A_k , Бк/л
^{137}Cs	$3,1 \cdot 10^4$	< 1
^{90}Sr	$8,3 \cdot 10^4$	< 5

Порівняно мала увага поки що приділяється фулеренам, вуглецевим нанотрубкам (УНТ) і графенам.

Здатність змінювати провідність на порядки величини робить НТ ідеальним елементом для нового покоління електроніки – молекулярної електроніки. Нанотрубки можуть бути використані для

зміцнення зв'язуючи при виробництві роторів уранових центрифуг. Ще одна важлива властивість УНТ обумовлена унікальними сорбційними здібностями. Оскільки УНТ є поверхневою структурою, то вся її маса сконцентрована в поверхні її шарів. Значення питомої поверхні нанотрубок досягає рекордної величини $2600 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Завдяки цьому, а також через наявність усередині порожнини, УНТ здатна поглинати газоподібні та рідкі речовини. Оскільки діаметр внутрішнього каналу УНТ лише в 2-3 рази перевищує розміри молекули, капілярні властивості проявляються на нанометровому масштабі.

РОЗДІЛ 4. НАНОСТРУКТУРНІ ПОКРИТТЯ

4.1 Моделі поверхні кристалів

У поняття ідеальне кристалічне тіло не включається поверхня, оскільки на поверхні реальних кристалів спостерігаються зміни структури і властивостей в порівнянні з атомами в об'ємі, зокрема обрив трансляційної симетрії, зміна координаційних чисел поверхневих атомів та ряд інших. І хоча за структурними властивостями і реакційною здатністю поверхні кристалів схожі з їх об'ємом, проте мають місце і істотні відмінності: в розташуванні атомів та іонів; у кількості, характері та розташуванні точкових дефектів і дислокацій; відрізняється рухливість частинок на поверхні; спостерігається наявність груп різного хімічного складу; поверхні проявляють здатність до концентрування речовин з прилеглих фаз і т. п.

Поверхня розглядається як особливий стан кристалічного тіла.

У мікроскопічному розумінні поверхня кристала – це різкий перехід його об'єму до ідеального вакууму. Ідеально чистих і гладких поверхонь, як і ідеального вакууму, не існує. Тому вводять поняття атомарно-чистої та атомарно-гладкої поверхні, в якій характерний масштаб нерівностей складає один атомний діаметр. Для тривалого збереження такої поверхні підтримують надвисокий вакуум із залишковим тиском $10^{-9} - 10^{-10}$ Па. Для опису поверхні твердих тіл використовується декілька моделей.

Опис поверхні твердих тіл часто здійснюється з використанням моделі ненасичених зв'язків. Наприклад, в елементарному

ковалентному напівпровіднику кремнії зниження координаційного числа поверхневих атомів призводить до того, що серед чотирьох тетраедрично розташованих орбіталей кожного атома, здатних брати участь в утворенні хімічних зв'язків, принаймні одна орбіталь має бути спрямована від поверхні. Це і є обірваний (ненасичений) зв'язок.

Відновлення насиченого характеру зв'язків поверхневих атомів можливо або шляхом адсорбції атомів чи молекул із зовнішнього середовища, або шляхом зміни структури поверхні.

Відновити міцність зв'язку атомів першого шару без зайвого послаблення зв'язків атомів наступних шарів в умовах надвисокого вакууму можна, зокрема, шляхом створення раніше відсутніх зв'язків поверхневих атомів, а також шляхом зміцнення їх зв'язку поміж собою або з атомами другого шару.

Розрізняють *релаксацію* і *реконструкцію* поверхні. Релаксація означає зміщення поверхневої площини по нормалі до поверхні. Релаксація чистої поверхні завжди відбувається у напрямі об'єму кристала, при цьому відбувається посилення взаємодії поверхневих атомів з атомами підкладки. При реконструкції поверхні спостерігається зміна постійних ґраток. Перебудова структури поверхні твердого тіла супроводжує процеси хемосорбції та десорбції (див. нижче). В процесі хемосорбції структура поверхні змінюється в одному напрямі, а в процесі десорбції – в іншому.

Статистична модель заснована на хімічному підході. Опис поверхні здійснюється в термінах *поверхневих центрів*, тобто атомів або груп атомів, що належать поверхні. Поверхневими центрами можуть виступати поверхневі атоми основної ґратки з "обірваним" (вільним) зв'язком; центри, пов'язані з дефектами неоднорідної поверхні на кристалографічних сходінках, в місцях виходу дислокацій; домішки на поверхні (Рис. 4.1) і т.п.

Поверхневий центр завжди локалізований на реальній поверхні твердого тіла і має певну хімічну активність.

Зонна модель заснована на електронному або енергетичному підході. У цій моделі опис поверхні здійснюється в термінах поверхневих станів, яким відповідають поверхневі електронні енергетичні рівні. У зонній моделі під поверхневими станами розуміють електронні стани, що просторово локалізовані на межі розділу твердого тіла (напівпровідника) з яким-небудь середовищем (вакуум, газ, інші), мають енергетичне положення в забороненій зоні

напівпровідника і змінюють свій зарядовий стан залежно від положення рівня Фермі на поверхні.

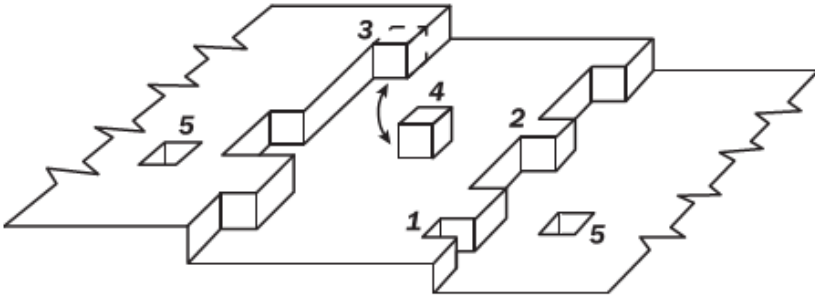


Рисунок 4.1 - Структура поверхні кристала: 1, 2 – злами; 3, 4 – обмін атомами між зламами і адсорбованим шаром; 5 – поверхневі вакансії

Поверхневі центри бувають двох типів – донорні та акцепторні. Стани донорного типу заряджені позитивно, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і нейтральні, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Стани акцепторного типу нейтральні, якщо розташовані вище за рівень Фермі, і заряджені негативно, якщо розташовані нижче за рівень Фермі. Наявність поверхневих центрів призводить до того, що електрони і дірки можуть "прилипати" до поверхні, утворюючи поверхневий електричний заряд. При цьому під поверхнею з'являється рівний за величиною і протилежний за знаком заряд в об'ємі кристала, тобто з'являються збагачені або збіднені електронами шари, при цьому енергетичні зони поблизу поверхні викривляються.

Геометрична модель заснована на розгляді геометричних характеристик поверхні.

4.2 Адсорбція на поверхні твердих тіл

Тверде тіло, на якому відбувається поглинання газів і пари, називається **адсорбентом**, а адсорбована речовина – **адсорбатом**. Процес, зворотний адсорбції, називається **десорбцією**. Найчастіше величину адсорбції, тобто кількість адсорбованого газу (чи пари),

виражають в молях адсорбованої речовини на 1 г адсорбенту. Величина адсорбції цієї речовини тим вище, чим доступніша для цієї речовини поверхня адсорбенту. Тому в якості характеристики твердих тіл приводять величину питомої поверхні, тобто площі поверхні 1 г адсорбенту.

Молекули можуть адсорбуватися на поверхні двома способами, тобто може мати місце **фізична** і **хімічна адсорбція**.

У разі **фізичної адсорбції** взаємодія між поверхнею і адсорбованою молекулою обумовлена міжмолекулярною взаємодією, яка не призводить до розриву або утворення нових хімічних зв'язків. При цьому адсорбована молекула взаємодіє не з одним центром на поверхні адсорбенту, а з багатьма сусідніми центрами.

У разі **хімічної адсорбції (хемосорбції)** молекули утримуються на поверхні в результаті утворення хімічного (квазіхімічного), зазвичай ковалентного, зв'язку. Кількість енергії, що виділяється при хемосорбції, як правило, більше, ніж при фізичній адсорбції, і часто дорівнює енергії хімічного зв'язку.

При розгляді взаємодії адсорбатів з поверхнею твердих тіл необхідно враховувати сили тяжіння і сили відштовхування, що швидко збільшуються при зменшенні відстані. Сили тяжіння визначаються взаємодією наступних типів: **дисперсійною**, пов'язаною зі злагодженим рухом електронів в молекулах, що зближуються; **орієнтаційною**, що спостерігається у разі адсорбції полярних молекул на заряджених поверхнях; **індукційною**, пов'язаною з появою наведених дипольних моментів в адсорбованих молекулах або адсорбенті. У разі хемосорбції також спостерігається перенесення електронів між твердим тілом та адсорбатом і спільне володіння електронами.

На більшості чистих металів навіть при температурах нижче кімнатної утворюється хемосорбований шар кисню. При хемосорбції кисню на металах відбувається утворення оксидної плівки. При цьому продукти хемосорбції O_2 відрізняються від відповідних оксидів. Наприклад, WO_3 відновлюється воднем, а сполука, що утворюється при адсорбції кисню на вольфрамі, не реагує з воднем навіть при $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільшу активність при хемосорбції мають перехідні метали, що пов'язано з участю d-орбіталей в утворенні адсорбційних зв'язків.

Хемосорбція на напівпровідниках і діелектриках може

призводити до насичення обірваних зв'язків шляхом утворення локального хімічного зв'язку на поверхні. До цього ж типу відноситься адсорбція на поверхні іонних твердих тіл, що мають кислотні або основні центри. Утворюється кислотно-основний ковалентний зв'язок з відповідною основою або кислотою з газової фази.

4.3 Особливості адсорбції на поверхні твердих тіл

Тверді поверхні і якості адсорбентів використовуються для адсорбції газів або рідин, а адсорбційні процеси при цьому протікають на межі розділу тверде тіло – газ (Т/Г) і тверде тіло – рідина (Т/Р).

Поверхня твердих тіл геометрично і енергетично неоднорідна. Адсорбційні процеси завжди пов'язані з особливостями структури твердої поверхні.

Тверді адсорбенти можуть мати пори. Тому природа поверхні адсорбенту, розміри і форма його пор впливають на адсорбцію, змінюють її кількісні і якісні характеристики, тобто механізм адсорбції.

Залежно від пористості тверді адсорбенти діляться на дві групи: непористі і пористі. Пористість Π дорівнює відношенню сумарного об'єму пор V_n до загального об'єму адсорбенту $V_{заг}$, тобто

$$\Pi = V_n / V_{заг}.$$

Поверхня розділу фаз у непористих адсорбентів відповідає контуру твердого тіла. У пористих адсорбентів за рахунок наявності пор ця поверхня значно більша. Часто пористі адсорбенти застосовують у вигляді порошків. Адсорбція на порошкоподібних адсорбентах визначається їх питомою поверхнею. Питома поверхня пористих порошкоподібних адсорбентів значно перевищує питому поверхню непористих адсорбентів і більшою мірою залежить від поверхні пор, ніж від поверхні, що визначає контур часток.

Характеристика непористих і пористих порошкоподібних адсорбентів приведена в таблиці 4.1

Пористість не лише різко підвищує питому поверхню адсорбенту, але й впливає на механізм адсорбції.

Адсорбція газів на *мікро-* і *мезопористих адсорбентах* істотним чином відрізняється від їх адсорбції на непористих і макропористих адсорбентах, на яких спостерігається

мономолекулярна і полімолекулярна адсорбція. Адсорбція на мікропористих адсорбентах полягає в об'ємному заповненні простору пор, а адсорбція на мезопористих адсорбентах – в капілярній конденсації пари адсорбату. Адсорбційна місткість мікропор визначається не лише їх питомою поверхнею, але і об'ємом самих мікропор.

Таблиця 4.1 - Характеристика адсорбентів

Адсорбенти	Діаметр пор, нм	Питома поверхня, м ² / кг
Непористі	–	1 – 500
Макропористі	> 4,0	$(0,5 - 2,0) \cdot 10^3$
Мезопористі	1,2 – 4,0	$< 4 \cdot 10^5$
Мікропористі	< 1,2	$> 4 \cdot 10^5$

У разі порошкоподібних адсорбентів відмінність між ними обумовлена лише величиною питомої поверхні.

Частина непорошкоподібних і порошкоподібних дисперсних систем є **макропористими адсорбентами**. До них відносяться тканини, азбест та ін.

Значну частину дисперсних систем і їх продуктів можна віднести до непористих адсорбентів. До них, зокрема, відносяться метали, металеві вироби.

У промисловості застосовують мікро- і мезопористі адсорбенти на основі мінеральних речовин і вугільних матеріалів.

4.4 Технології нанесення наноплівок та нанопокриттів

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 випаровуваного в глибокому вакуумі речовини при зіткненні його частинок з поверхнею підкладки, нагрітої до необхідної

температури. Товщина утвореної плівки при обраній температурі і концентрації випаровуваної речовини визначається часом пропускання реагенту. Для припинення процесу вирощування плівки на шляху пучка, який випаровується, встановлюють механічну заслінку. По суті МПЕ є відомим методом отримання тонких плівок в процесах вакуумного випаровування, але реалізований тільки 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 виходять 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 надгратки і наношари молекул і нанокластерів із заданим порядком чергування шарів.

Метод молекулярного нашарування полягає в організації наноплівки методами хімічної збірки шарів речовини шляхом просторового і часового 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 напрямків сучасного матеріалознавства, що бурхливо розвивається, обслуговує різні галузі науки і техніки – фізику, хімію, медицину, машинобудування, металургію і т.ін. В даний час розвивається нова галузь трибології – нанотрибологія, що об'єднала експериментальне і теоретичне вивчення тертя, зносу, змащування, хімічної активності і трибоелектромагнетизма 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 багат шарові 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 кордонів 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 кордонах.

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 реактивної 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 третя, стійкість до стирання і подряпин, і зовнішнього самозмашувального шару, що забезпечує низький коефіцієнт тертя. Самозмашуючі покриття знайшли широке застосування як в Росії, так і за кордоном 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 багатофазних 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 інші полімери для зносостійких покриттів використовуються поліуретани, пентапласт, політетрафторетилен, поліаміди, епоксидні композиції.

Добре протистоять абразивному 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 полівінілденфторид (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 та ін.

Зниженню зносу покриттів сприяє наповнення полімерних композицій скловолокном, графітом, цементом, азбестом,

маршаллітом, що підвищують міцність, теплостійкість і інші характеристики полімерів.

Перспективне 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.

4.5 Будова і властивості наноструктурних покриттів

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

Термічне напilenня наноструктурних покриттів є перспективним підходом, що дозволяє використовувати незвичайні механічні та фізичні властивості наноструктурних матеріалів (міцність, ударну в'язкість і корозійну стійкість). Число атомів на кордоні нанорозмірного кристалічного зерна порівняне з числом атомів всередині самого зерна. Через збільшення питомої площі кордону кількість домішок на одиницю площі кордону 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 кордонів 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 дозволило 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 нержавіючої сталі; $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$; WC/Co), 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 у 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 “тугоплавкое 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 подавити утворення тріщин нормального відриву та ініціювати розвиток тріщин зсуву по сполученим напрямкам максимальних дотичних напружень, то несуча здатність конструкції в зовнішньому полі не знижується. За даними В.Є. Паніна зі співробітниками (Томський університет), цього можна досягти за таких умов:

- тугоплавкое покриття повинне мати нанокристалічну структуру і високу адгезію до підкладки;
- товщина покриття не повинна перевищувати певну критичну величину, щоб характер розподілу напружень на інтерфейсі виявляв 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 релаксационою 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 зі змінним за глибиною 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 реактивному 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 розорієнтування до 10 - 15°.

Проведення випробувань дворівневої системи “тугогопке покриття – металева підкладка” в умовах термоциклювання в інтервалі температур 20 - 1000°C зі швидкістю нагрівання-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 утомну міцність конструкційних сталей. Найбільш ефективним способом зміни стану поверхневого шару є його наноструктурування методами іонної імплантації іонами AlB^+ і N^+ та ультразвукового кування. Товщина наноструктурованого шару складає 5-8 мкм. При імплантації іонів AlB^+ і N^+ мікротвердість сталі

1X15H4AM3-Ш зростає з 4,4 ГПа до 5,6 ГПа і 4,8 ГПа відповідно. При ультразвуковому оброблюванні сталі 1X15H4AM3-Ш мікротвердість поверхневого шару підвищується до 5,2 ГПа, а сталі 30ХГСН2А з 4,0 до 5,1 ГПа. Механічні властивості при розтягуванні зразків досліджуваних матеріалів з наноструктурованих поверхневим шаром наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 - Механічні властивості сталі 1X15H4AM3-Ш з наноструктурованим поверхневим шаром

Оброблювання	Межа пружності, σ_0	Межа плинності, $\sigma_{0,2}$	Межа міцності, σ_B	Залишкове подовження, %
	МПа			
Стандартне (СТ)	300	350	1530	18
СТ + іонна імплантація А1В	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 1X15H4AM3-Ш при імплантації іонів А1В⁺ підвищується з 700 МПа до 880 МПа на базі 106 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 МІСІС застосовували наноструктурні покриття на основі Me – N (метали: Ti, Cr, Al; неметали: Si, B, C), які осаджували шляхом магнетронного розпилення багатофазних 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 зносу в парі з оксидною керамікою при температурах 20-700°C.

4.6 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. Багатошарові наноструктурні покриття Ti-B-C / Ti-Cr-C-N поєднують високу зносостійкість з корозійну стійкість. Їх виробництво освоєно в промислових масштабах.

Працездатність конструкцій обмежується зношуванням поверхні товщиною в кілька десятих 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 меншими, ніж розмір зношуючих покриття частинок. Коефіцієнт тертя керметних покриттів з нанорозмірними фазами WC на 20% менше, ніж у покриттів, зміцнених мікророзмірними фазами WC.

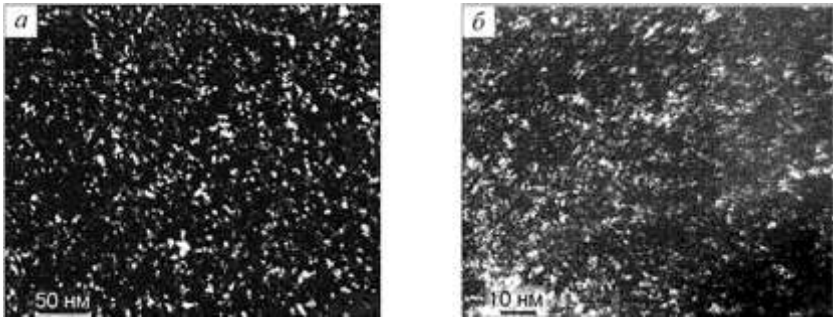
За хімічним складом наноструктуровані покриття можуть бути металевими, керамічними, металополімерними, металокераміко-полімерними.

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 пластичної 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 Ti–B–N формуються кристалічні фази на основі TiN, TiB₂ 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 рис. 4.2 наведені деякі темнопольні зображення нанокompatитних плівок TiB₂ і TiB₂–TiN, з яких наочно виявляється наявність нанокристалічної структури – розмір кристалітів становить в основному менше 5-15 нм, причому особливо дрібні зерна характерні для плівок TiB₂–TiN, отриманих розпиленням з мішеней еквімолярного складу і мають найменшу товщину.



а – плівка TiB₂, б – TiB₂–TiN

Рисунок 4.2 - Темнопольні електронно-мікроскопічні знімки

Наноструктурні покриття Ti–Si–N мають високу твердість 30-45 ГПа і досить низький модуль пружності 200-250 ГПа (рис. 4.3). Механічні властивості їх в більшості випадків в значній мірі залежать від змісту кремнію і при 5-10 ат. % Si досягають максимальних значень. Покриття Ti–Si–N характеризуються високим опором абразивному зносу. Максимальна твердість досягається за рахунок формування структури, що складається з нанокристалітів твердої фази, розділених тонкими прошарками аморфної фази.

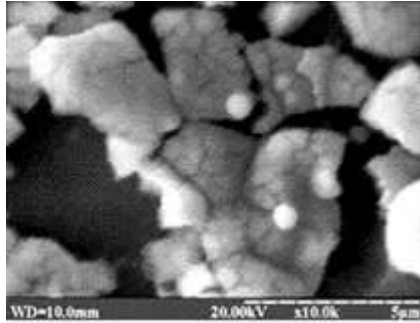


Рисунок 4.3 - Зображення ділянки поверхні зразка з надтвердим нанокompозитним покриттям з Ti-Si-N, отримане за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Наноструктурні покриття Ti-Si-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.

Додавання алюмінію в боронітридні покриття сприяє отриманню ультрадрібнозернистої структури. Покриття Ti-Al-B-N містять кристалітів розміром 0,3-0,8 нм. Такі покриття перевершують по зносостійкості 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, який грає роль твердого мастила.

Антифрикційні покриття. Для деталей космічних апаратів використовують наноструктурні покриття типу "хамелеон". У процесі тертя хімічний склад трибологічних шарів на поверхні покриттів змінюється в залежності від складу і температури навколишнього середовища, тому покриття і отримали таку назву. Тверді фази WC, TiC, Al₂O₃ забезпечують високу зносостійкість, а змащувальні фази (C, WS₂, BN та ін.) знижують коефіцієнт тертя в контактній парі.

Найбільш часто в нанокompозитах, як і в шаруватих покриттях, як змазуча фаза використовується дисульфід молібдену MoS₂. Відомі покриття Ti-MoS₂, TiN-MoS₂, Ti-Si-N-MoS₂ TiB₂-MoS₂ та ін.

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

Двошарові покриття WSe_x/TiC , $WSe_x/TiC-N$ и $WSe_x/Ti-Si-N$, 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 та 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 кордоні нанорозмірного кристалічного зерна в наноструктурному покритті можна порівняти з кількістю атомів всередині самого зерна. Через збільшення питомої площі кордону кількість домішок на одиницю площі кордону 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 уздовж кордонів 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 2-5 нм. Аморфні міжзеренні прошарки перешкоджають процесу їх рекристалізації. Високотемпературний відпал (800-900°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 25-30 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 відгартуванні 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'язувалося зі стабілізацією кордонів розділу в результаті сегрегації. Плівки Ti-Si-N також володіють підвищеною стійкістю до високотемпературного окислення в порівнянні з TiC та TiN. Відомо позитивний вплив Al на стійкість покриттів до високотемпературного окислення. При низьких температурах відгартування завдяки присутності алюмінію кисень розчиняється в ГЦК решітці $(\text{Ti}, \text{Al})_{1-x}(\text{C}, \text{N})_x$. При більш високих температурах Al дифундує до поверхні покриття, що призводить до утворення захисного шару Al_2O_3 , що 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 з середнім розміром кристалітів 2-5 нм вказують на істотне зниження швидкості корозії плівок (до ≈ 1000 разів), що пов'язано з їх наноструктурним станом. Крім того, корозія плівок на основі TiC-Fe-S-Wo 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 пор і мікроотворів.

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 , що складаються з кристалітів CrB_2 і аморфних областей на основі нітриду бору, мають високу корозійну стійкість в поєднанні зі зносостійкістю.

4.7 Композитні наноструктурні полімерні покриття

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

Таким методом можна отримувати струмопровідні покриття ($\text{Cu} + \text{ПТФЕ}$) 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 над високомолекулярного поліетилену (НВМПЕ) є використання в якості наповнювача ультрадисперсних порошків Al_2O_3 та 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 термоокиснення.

Невеликі домішки (в кількості 0,25-0,5 мас. %) нанодисперсних

порошків металів в комбінований наповнювач для шинних гум на основі каучуків загального призначення покращує їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості: умовну міцність, опір роздирання і міцність зв'язку гуми з металокордом. Нанокристалічні порошки металів отримують шляхом випаровування-конденсації, що включає розплавлення і випаровування металу, конденсацію пари в середовищі інертного газу і накопичення утвореного порошку в холодній частині обсягу апарату.

4.8 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.ін.). 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 т.д. не повинні надавати токсичного впливу на навколишні клітини і викликати відторгнення або алергічну реакцію. Поверхня імплантуючих матеріалів повинна забезпечувати хорошу адгезію з клітинами, забезпечуючи міцне зчеплення імплантату і живими тканинами. 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 багатофазними, а також одношаровими і багатошаровими. Взаємодія покриття з навколишнім біосередовищем залежить від характеристик поверхні, таких як хімічний склад, структура і полярність плівки. Варіюючи методи і умови формування плівок що містять вуглець, можна в широких межах змінювати властивості поверхні виробів.

4.9 Надтверді покриття з нанокompозитів

Надтверді нанокompозиційні покриття мають великі потенційні можливості для поліпшення характеристик різних робочих поверхонь (наприклад, в ріжучому інструменті) і бурхливо розвивається в галузі 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 з зменшеним розміром зерен. Властивості наноструктурних покриттів радикально відрізняються від властивостей мікрокристалічних покриттів такого ж складу. Межзеренні і міжфазні кордони кристалічної структури є двовимірними (або плоскими) дефектами цієї структури з високою щільністю меж. Саме висока щільність кордонів трансформує мікрокристалічну структуру в новий тип структури – наноструктуру. Наноструктурні покриття, на противагу грубозернистим полікристалічним, які мають середній розмір зерен більше 1 мкм, можуть бути визначені як покриття, що мають більш високу щільність кордонів. 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 кордони є природними елементами структури в багатофазних нанокompозиційних покриттях. Нанокристалічні структури можуть бути представлені як суміш двох структурних компонентів: нанозерен з кристалічною ґратницею і міжкристалічних кордонів. Ширина кордонів зерен в нанокристалічних матеріалах

знаходиться зазвичай в межах від 0,5 до 1,2 нм. Середня атомна щільність кордонів нижче, ніж в атомній ґратці. Атоми в межах, розташування яких варіюється від особливо щільного до розташування з широкими інтервалами між ними, обумовлюють широкі межі межатомного простору. Середня щільність кордонів може становити 70-80% атомної щільності кристалічної ґратки. Властивості зерен відрізняються від властивостей кордонів, тому нанокристалічні покриття можна розглядати як двокомпонентні структури, тобто суміші нанокристалів і кордонів зерен. Зменшення розмірів зерна призводить до збільшення об'ємної частки атомів, розміщених у межах. 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 30% – 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 ґратки здійснюється головним чином поблизу кордонів зерен.

Отже, головними особливостями наноструктурних покриттів можна вважати наступні:

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

Супертверді наноструктурні композиційні (або нанокомпозиційні) покриття можуть бути класифіковані по розмірності структурних елементів. Якщо структурний елемент складається з чергуючихся шарів двох різних матеріалів в межах наномасштабної товщини, покриття називається наношаруватим. Якщо структурні елементи являють собою нанозерна різних фаз, покриття називається нанокристалічним композиційним покриттям. Загальним для обох типів є термін наноструктурних композиційне покриття.

Є кілька підходів для пояснення ефекту надтвердості в наношаруватих композиційних покриттях, а саме: розподіл деформацій всередині наношарів; відмінність модуля пружності наношарів; невідповідність ґраток наношарів і т.п. Наношаруваті

композиційні покриття мають високу твердість, тому що чергуються поля напружень в нанощарами є бар'єрами для будь-якого руху дислокацій.

Нанощарувате 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 нанощаруватих композиційних покриттів потрібно дуже складне устаткування, яке має низьку продуктивність. Наприклад, типова швидкість нарощування покриття становить ≈ 1 мкм/год, тому синтез нанощаруватих 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. 4.5) являє собою кристали нанорозмірів, впроваджені в аморфну матрицю, яка виглядає як кордони зерен, на зразок ферритної або цементитної сітки в сталях. Об'ємна частка нанозерен порівнянна з часткою кордонів.

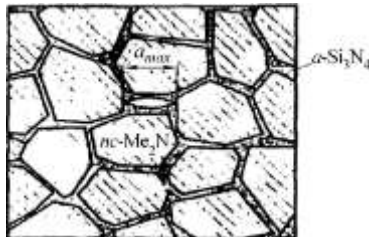


Рисунок 4.5 - Схема нанокристалічного композиційного покриття на прикладі нанозерен Me_2N , впроваджених в тверду аморфну матрицю Si_3N_4 : *nc* – нанокристалічні покриття, *a* – аморфне покриття; $a_{\max}$ – довжина нанотріщини.

Нанокристалічні композиційні покриття можуть бути класифіковані в такий спосіб:

- нанокристали твердих матеріалів, впроваджені в аморфну матрицю спочатку твердих матеріалів, таких як Si_3N_4 , AlN , алмазоподібний вуглець та ін.;

- нанокристали твердих матеріалів, впроваджені в аморфну матрицю відносно м'яких металів, таких як Ni , Cu , V та ін.

Різниця між надтвердими нанокристалічними композиційними покриттями з твердої аморфної 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-Петча, застосоване до твердості, показує, що твердість полікристалічного матеріалу збільшується, коли зменшується діаметр зерен:

$$H = H_0 + k / d^{1/2}$$

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

Ця залежність 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 кордонах 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 відносини 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 ґратці. 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 ґраток випадково орієнтованих нанокристалітів. У таких покриттях поширення нанотріщини в аморфній матриці обмежується

2-4 нм, що є максимальною відстанню між сусідніми нанокристаллами (див. рис. 4.2). 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 наношаруватими покриттями. Нанокристалічне композиційне покриття має значно більш ізотропну структуру, ніж наношарувате. Нанесення нанокристалічного покриття менш трудомістке, крім того їх легше створити для підкладок складної конфігурації.

Основні дані про нанокристалічні композиційні покриття наведені в табл. 4.3. Звертає на себе увагу композиційне покриття $nc\text{-TiN}/nc\text{-TiSi}_2/a\text{-TiSi}_2$, мікротвердість якого виходить за межі діапазону супертвердих матеріалів і переходить в розряд ультратвердих.

Таблиця 4.3 - Нанокристалічні композиційні покриття

Склад покриття	Мікро- твердість, ГПа	Розмір зерна, нм	Товщина покриття, мкм
$nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (16-20 ат. % Si_3N_4)	≈50	9	≈2
$nc\text{-TiN}/a\text{-SiN}_x$ (4-6 ат. % Si) ($0 < x < 1,3$)	38–47	≈20	1,2–8
$nc\text{-TiN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4/a\text{-TiSi}_2$ (5 ат. % Si)	80	10–11	3–11
$nc\text{-TiN}/nc\text{-TiSi}_2/a\text{-TiSi}_2$ (17 ат. % Si)	90–105	≈3	3–11
$nc\text{-W}_2\text{N}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$ (7 ат. % Si)	≈52	3–4	2–4
$nc\text{-VN}/a\text{-Si}_3\text{N}_4$	≈45	–	–
$nc\text{-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0,562$)	≈47	18–30	2,5
$nc\text{-Mo}_2\text{C}(a\text{-C}+a\text{-Mo}_2\text{C})$	≈53	≈48	2
$nc\text{-TiC}/a\text{-C:H}$	≈35	≈5	1,5–2
TiC-TiB_2	≈71	1–2,5	–
$nc\text{-TiN}/a\text{-WN}_2$	≈60	10–20	3,5
$nc\text{-TiN}/a\text{-MoN}_2$	≈45	–	–
$nc\text{-ZrN}/a\text{-Ni}$ (4 ат. % Ni)	≈57	5–14	3–5
$nc\text{-CrN}/a\text{-Ni}$	≈37	–	3
$nc\text{-ZrN}/a\text{-Cu}$ (1-2 ат. % Cu)	≈54	≈38	2,5
$nc\text{-CrN}/a\text{-Cu}$ (≈1 ат. % Cu)	≈35	70–90	–
$nc\text{-AlN}/a\text{-Cu}$ (≈8 ат. % Cu)	≈48	≈9,5	3
$nc\text{-ZrN}/a\text{-Y}$	≈45	≈20	3
$nc\text{-W}_3\text{C}/nc\text{-carbynes}$	≈40	50–100	2–300
$nc\text{-carbynes}$	–	5–50	> 300

Позначення: *nc* – нанокристалічне покриття; а – аморфне

Супертверде покриття *nc-W₃C/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 ланцюгоподібні структури. Особливість такого покриття полягає в тому, що воно досягає свого поріг 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).

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, але мають подальші перспективи застосування при синтезі цих матеріалів з формуванням наноструктури. Ці покриття можуть існувати в монокристалічній, мікрोकристалічній, нанокристалічній і аморфній формах. Деякі характеристики найбільш відомих супертвердих нанокристалічних однофазних покриттів наведено в табл. 4.4.

Найцікавіше покриття з β -C₃N₄ – одна з гіпотетичних форм нітриду вуглецю, з очікуваною виключно високою твердістю (40-60 ГПа).

Таблиця 4.4 - Нанокристалічні однофазні покриття

Тип покриття	Мікротвердість, ГПа	Розмір зерна, нм	Товщина покриття, мкм
<i>nc</i> -алмаз	50	75	0,6-1,5
<i>nc</i> -алмаз	62	2-700	0,5-3,0
B ₄ C	≈35	100-300	—
<i>c</i> -BN	≈43	5-100	—
β -C ₃ N ₄	40-60	3-100	—
β -SiC	≈50	20	—

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.

ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Солнцев Ю.П., Пряхи Е.И., Вологжанина С.А., Петкова А.П. Нанотехнологии и специальные материалы: Учебное пособие для вузов. – СПб.: Химиздат, 2009. – 336 с.
2. Пінчук С.І., Чигиринець О.Е. Хімія твердого тіла (короткий курс): підручник. – Київ: ТОВ «Видавничий дім АртЕк», 2018. – 124 с.
3. Витязь А.П. Наноматериаловедение с.415-416
4. Солнцев Ю.П., Беліков С.Б., Волчок І.П., Шейко С.П. Спеціальні конструкційні матеріали: Підручник для ВНЗ. Під наук. редакцією засл. діяча науки і техніки України, професора, д.т.н. І.П. Волчка. – Запоріжжя: Валпіс-поліграф, 2010. – 534 с.