

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»

**С.А. Оглезнева**

# **МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Утверждено*

*Редакционно-издательским советом университета  
в качестве учебного пособия*

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета  
2012

УДК 669:621.762

О-37

Рецензенты:

канд. техн. наук *Н.А. Кичигина*  
(ООО «ПермНИПИнефть»);

д-р техн. наук, проф. *С.Е. Порозова*  
(Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет)

**Оглезнева, С.А.**

О-37      **Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов** : учеб. пособие / С.А. Оглезнева. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. – 307 с.

ISBN 978-5-398-00861-6

Рассмотрены вопросы формирования структуры, механизмов проявления функциональных свойств, технологии изготовления и применения некоторых групп современных и перспективных материалов.

Показаны условия работы погружного насоса и перспективные материалы для его изготовления. Представлены новые технологии изготовления наноматериалов, материалов из порошков и нанопорошков металлов, неметаллов, композитов. Описаны технологии нанесения покрытий и пленок, сверхтвердых материалов и инструментов из них. Рассмотрены «умные» металлические и композиционные функционально-градиентные материалы.

Предназначено для магистрантов направления подготовки 150100 «Материаловедение и технологии материалов», а также при изучении дисциплин по материаловедению, при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ. Может быть полезно специалистам в области металлических, керамических и композиционных материалов.

УДК 669:621.762

*Издано в рамках программы опережающей профессиональной подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты Фонда инфраструктурных и образовательных программ «Роснано» в области производства погружных электронасосов для нефтедобычи и их узлов с наноструктурными покрытиями.*

ISBN 978-5-398-00861-6

© ПНИПУ, 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	6
Глава 1. ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ....	8
1.1. Научно-технический прогресс и требования к перспективным материалам .....	8
1.2. Материалы для современных погружных насосов .....	14
1.3. Самоорганизация диссипативных структур .....	27
1.3.1. Термодинамика неравновесных (открытых) систем.....	30
1.3.2. Диссипативная самоорганизация (синергетический подход).....	32
1.3.3. Теория катастроф.....	36
1.4. Физико-химические принципы конструирования новых материалов .....	38
Глава 2. ВИДЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ.....	48
2.1. Свойства наночастиц .....	48
2.2. Методы исследования наноматериалов .....	75
2.2.1. Оптические и нелинейно-оптические методы (от миллиметра до нанометра) .....	75
2.2.2. Использование электронных пучков для диагностики и микроанализа .....	76
2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	86
2.3. Достижения, проблемы и перспективы нанотехнологии .....	89
Глава 3. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОРОШКОВ .....	93
3.1. Основные технологические операции порошковой металлургии.....	93
3.1.1. Классификация методов производства металлических порошков.....	97
3.1.2. Формование порошков .....	101
3.1.3. Спекание порошковой формовки.....	102

3.2. Технологии получения порошковых материалов.....	110
3.3. Производство изделий из керамических порошков .....	124
3.4. Методы получения покрытий и пленок.....	133
3.4.1. Газотермическое напыление.....	134
3.4.2. Физические методы осаждения (PVD) .....	136
3.4.3. Эпитаксия.....	141
3.4.4. Химическое осаждение (CVD).....	143
3.4.5. Новые методы получения пленок .....	147
<b>Глава 4. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ</b> <b>ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ</b> <b>МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>154</b>
4.1. Классификация технологий изготовления пористых материалов.....	154
4.1.1. Свойства и технологии получения металлических пен из расплавов и газовой фазы .....	155
4.1.2. Получение металлических пен из порошков .....	156
4.1.3. Получение проницаемых пористых материалов из порошков и волокон .....	159
4.1.4. Технология копирования матрицы .....	165
4.1.5. Производство керамических мембран.....	166
4.1.6. Катализаторы на носителях ячеистой структуры....	168
4.2. Свойства пористых проницаемых материалов и методы определения.....	171
4.3. Применение пористых материалов .....	179
4.3.1. Применение пористых проницаемых материалов .....	179
4.3.2. Применение пористых непроницаемых материалов .....	181
<b>Глава 5. СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....</b>	<b>188</b>
5.1. Структура сверхтвердых материалов .....	188
5.2. Свойства алмаза. История их открытий .....	195
5.3. Синтез алмаза.....	204
5.3.1. Опыт Муассана.....	204
5.3.2. Фазовые превращения графит–алмаз .....	208
5.3.3. Синтез алмаза при высоком статическом давлении и высокой температуре .....	210

5.3.4. Современные способы синтеза алмазов .....	217
5.4. Алмазные пленки .....	220
5.5. Нитрид углерода .....	222
5.6. Нитрид бора .....	224
5.7. Алмазный и абразивный инструмент .....	227
<b>Глава 6. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ</b>	
<b>МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>234</b>
6.1. Стали с метастабильным аустенитом .....	234
6.1.1. Структура метастабильных аустенитных сталей ...	234
6.1.2. Технология получения литых МАС .....	237
6.1.3. Технология получения порошковых МАС .....	238
6.2. Интерметаллические материалы .....	252
6.2.1. Сплавы с памятью формы .....	254
6.2.2. Применение сплавов с памятью формы .....	261
6.2.3. Жаропрочные сплавы .....	265
6.2.4. Технологии получения интерметаллических сплавов .....	269
6.3. Функционально-градиентные материалы .....	274
6.3.1. Объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро- и микроструктурой .....	275
6.3.2. Объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов .....	279
6.3.3. Объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическим и/или фазовым составом на основе легированных сталей .....	280
6.3.4. Получение слоистых ФГМ .....	281
6.3.5. Применение и перспективы слоистых композитов .....	297
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>302</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие науки и техники требует создания новых материалов с функциональными свойствами, существенно превосходящими свойства современных материалов, либо обладающих уникальными комплексами свойств, порой не сочетаемыми в существующих материалах. Данное учебное пособие не ставит целью охватить все новые материалы, но в нем рассмотрены основные сведения, касающиеся структуры, механизмов проявления функциональных свойств, технологии изготовления и применения группы перспективных материалов для магистрантов направления подготовки 150100 «Материаловедение и технологии материалов» по магистерской программе: «Наноструктурные материалы и покрытия в нефтедобывающем машиностроении».

Задачами перспективного материаловедения является не только изучение структуры и свойств материалов, но и прогнозирование свойств новых материалов, структуры которых можно будет составлять из необходимых фаз на основе принципов дизайна материалов. Эти вопросы, а также условия работы погружного насоса и перспективные материалы для его изготовления рассмотрены в главе 1.

С открытием свойств наночастиц наступила эпоха принципиально новых технологий и выявления принципиально новых свойств в уже известных веществах, когда наночастицы неметаллов проявляют свойства проводимости, а покрытия из наночастиц становятся невидимыми. Свойства наночастиц и методы исследования наноматериалов рассмотрены в главе 2.

Порошковая металлургия и керамическая технология позволяют создавать новые материалы из порошков и нанопорошков металлов, неметаллов, композитов с уникальными свойствами. Технологиями нанесения покрытий и пленок получают слоистые и функционально-градиентные материалы для узлов машин и электротехники. Эти перспективы технологии изготовления материалов, которые невозможно создать методами традиционной металлургии, описаны в главе 3.

Пористые металлические и керамические материалы все больше применяются в технике и быту в качестве фильтров, мембран, катализаторов, демпферов, шумо- и виброгасителей. Виды пористых материалов, их структуры, свойства и применение представлены в главе 4.

Сверхтвердые материалы в больших количествах используются для изготовления инструмента горнодобывающих машин, обработки строительных и машиностроительных материалов. Свойства сверхтвердых материалов, поучительная тысячелетняя история открытия этих свойств и первого синтеза искусственного алмаза, свидетельствующая о непростых путях исследователей, а также современные технологии изготовления сверхтвердых материалов и инструментов из них изложены в главе 5.

Из металлических сплавов наиболее интересными свойствами обладают «умные» материалы, в главе 6 рассмотрены метастабильные аустенитные, интерметаллические и жаропрочные сплавы, а также представлены «умные» металлические и композиционные функционально-градиентные материалы.

## Глава 1

# ЗАДАЧИ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

### 1.1. Научно-технический прогресс и требования к перспективным материалам

*Материаловедение* – наука о прочности и деформируемости материалов (словарь С.И. Ожегова, Н.Ю. Шведовой, 1949–1992 гг.).

*Материаловедение* – наука, изучающая металлические и неметаллические материалы, применяемые в технике, объективные зависимости их свойств от химического состава, структуры, способов обработки и условий эксплуатации.

*Учебная дисциплина «Материаловедение»* – основная в общем цикле технических дисциплин при подготовке специалистов по многоуровневой образовательно-профессиональной структуре вузов.

*Цель изучения дисциплины* – познание природы и свойств материалов, а также методов их упрочнения для наиболее эффективного использования в технике.

Основная задача материаловедения – исследование и установление связей «состав – структура – свойства».

Еще в глубокой древности покупатели оценивали качество стали, например, по режущим свойствам, излому, по определенным узорам на поверхности (дамасская сталь). Эти данные были первыми сведениями, необходимыми для создания сплавов с более высоким уровнем свойств. Однако научно обоснованные испытания материалов начались после определенного развития самой механики и изучения механических свойств предположительно с 1850 г. Издревле металлурги интуитивно осознавали, что свойства металлических сплавов зависят не только от химического состава, но и в значительной степени от микро- и макроструктуры. В связи с этим уже с XVII в. предпринимаются попытки исследовать и описать структуру металлов с помощью увеличительных стекол и оптических микроскопов. Первые исследования в этом направлении предпринял известный



ученый Р. Гук, написавший монографию «Микрография». Таким образом, можно считать, что инкубационный период в развитии практической идеи закончился в 1665 г., когда был опубликован фундаментальный труд Агриколы «О металлах» и стали использоваться микроскопы для исследования материалов. Этот период и можно считать началом подлинной науки о металлах, ее использования в металлургии (рис. 1.1). Однако зарождение металлографии – науки о макро- и микроструктуре металлов и сплавов – произошло после опубликования работ П.П. Аносова (1831 г.) и Г. Сорби (1841 г.). Серьезным вкладом в развитие металлургии и науки о материалах явилось изобретение П.Г. Соболевским метода порошковой металлургии (см. рис. 1.1).

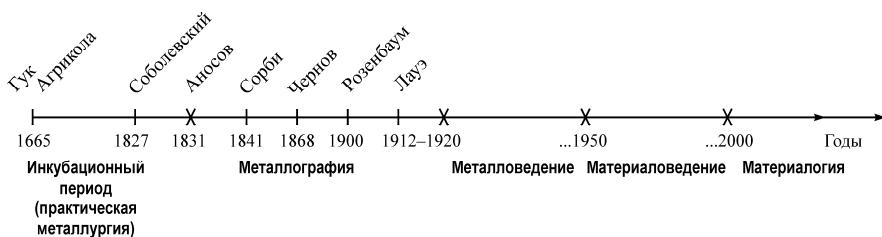


Рис. 1.1. Развитие науки о материалах (А.Д. Верхотуров, 2004)

Важным этапом науки о материалах в пределах практической идеи стало открытие и разработка Г. Розенбаума (1900 г.) диаграммы «железо–углерод». Также значительную роль в изучении состава и структуры металлов и сплавов сыграло открытие М. Лауэ (1912 г.) явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. В связи с этим расширились возможности наблюдения микроструктуры, что позволило изучать атомную, кристаллическую и электронную структуры.

На сегодняшний день задачи материаловедения требуют расширения и углубления, поэтому появился новый термин – *материалогия* – наука о материалах, основной задачей которой является получение материалов с заданными свойствами.

Материаловедение – составная часть материаловедения (рис. 1.2). Однако, как показало время, термин «материаловедение» в науке не прижился, но его сущность теперь вкладывают в понятие «материаловедение».



Рис. 1.2. Основные разделы материаловедения

Материалы будущего, по прогнозам генерального директора ВИАМ академика РАН Е. Каблова, позволят создать уникальные аппараты:

- самолеты с крыльями, выращенными как кристаллы;
- танки с броней из сверхлегких сплавов алюминия;
- автомобили из пластмассы, впитывающей энергию из окружающей среды;
- трубопроводы, свитые из угольных волокон.

Уже в самом ближайшем будущем новые материалы, созданные для планеров, существенно улучшат их характеристики: снизят массу планера; повысят ресурс и т.п. (рис. 1.3 и 1.4).

Для государственной поддержки развития самых актуальных разработок периодически утверждаются Президентом РФ Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Например, перечень от 07 июля 2011 г. включает в себя следующие направления:

- 1) безопасность и противодействие терроризму;
- 2) индустрия наносистем;

- 3) информационно-телекоммуникационные системы;
- 4) науки о жизни;
- 5) перспективные виды вооружения, военной и специальной техники;
- 6) рациональное природопользование;
- 7) транспортные и космические системы;
- 8) энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.



Рис. 1.3. Материалы для перспективного самолета (прогноз ВИАМ)



Рис. 1.4. Материалы для двигателя перспективного самолета (прогноз ВИАМ)

Кроме того, актуальные темы в области материаловедения включаются в Федеральные целевые программы:

- «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2012 гг.;
- «Развитие гражданской авиационной техники России» на 2002–2010 гг. и на период до 2015 г.;
- «Развитие гражданской морской техники» на 2009–2016 гг.;
- «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации» на 2008–2011 гг.;
- «Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники» на 2008–2015 гг.;
- «Национальная технологическая база» на 2007–2011 гг.

Кроме того, необходимые научные исследования в области материаловедения поддерживаются на конкурсной основе РФФИ, ведомственными программами. Например, существует совместный конкурс РФФИ – Национальный научный фонд США в рамках программы международного сотрудничества. В других развитых странах имеются аналогичные государственные программы поддержки исследований в области материалов, например, реализуемая в США программа «Национальная нанотехнологическая инициатива». ГК «Роснано» выделил 9 лидирующих стран мира в области развития нанотехнологий, из разных частей света (Америка, Европа, Азия).

*Задачами современного материаловедения и металлургии являются:*

1. Выявление новых свойств у уже известных традиционных материалов.
2. Улучшение комплекса свойств у традиционных материалов.
3. Создание новых материалов с особыми, зачастую уникальными, свойствами.

*Классификация материалов по применению:* конструкционные – несущие механическую нагрузку, и функциональные – для работы в определенных условиях эксплуатации.

К современным материалам предъявляются жесткие *требования по функциональным свойствам*:

- 1) высокая прочность,
- 2) сверхвысокая твердость,
- 3) сверхпластичность,
- 4) сверхпроводимость или полупроводимость,
- 5) жаропрочность, жаростойкость,
- 6) вакуумная стойкость,
- 7) упругость,
- 8) радиационная стойкость,
- 9) повышенная коррозионная стойкость.

К новым функциональным материалам, способным обеспечить перечисленные выше высокие требования относятся:

1. Аморфные металлы и сплавы \*.
2. Композиционные материалы.
3. Металлокерамика (порошковые сплавы).
4. Твердые и сверхтвердые сплавы.
5. Пористые сплавы (пеноматериалы).
6. Монокристаллические материалы (металлы и сплавы).
7. Сверхчистые материалы (металлы и сплавы).
8. Сплавы с памятью формы \*.
9. Жидкие кристаллы \*.
10. Нанокристаллические материалы.
11. Сегнетоэлектрики и пьезокерамика \*.

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры и т.п.), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками.

---

\* Так называемые «smart» (умные) – материалы, которые реагируют на внешние воздействия и через управляющие устройства имеют обратную связь с источником воздействия.

## 1.2. Материалы для современных погружных насосов

Насос – гидравлическая машина, преобразующая механическую энергию приводного двигателя в энергию потока жидкости, служащая для перемещения и создания напора жидкостей всех видов.

История насосов насчитывает несколько тысячелетий. Упоминания о первых насосах есть в трудах Аристотеля (IV в. до н.э.). Высказываются догадки, что висячие сады Семирамиды (V–VI вв. до н.э.) снабжались водой с помощью простейших насосов, приводимых в действие физической силой людей и животных. С тех пор конструкция насоса претерпела много усовершенствований, и насос стал неизменным спутником человеческого бытия, таким привычным и даже обыденным...

Но не человек является первым изобретателем насоса, задолго до появления человечества на нашей планете уже существовали «живые» насосы – деревья. В этих удивительных творениях природы главную задачу – выкачать воду из земли – выполняет своеобразный мощный природный насос-ствол. Ствол дерева состоит из системы вертикальных трубочек, по которым вода передается от корней к листьям. Крошечные поры на листьях под воздействием солнечной энергии испаряют часть воды, скопившейся в листе, а оставшиеся молекулы воды притягивают влагу снизу. Так создается тяга, заставляющая корни вытягивать воду из земли. Совокупная сила, создаваемая таким образом всеми порами листьев дерева, оказывается настолько мощной, что способна перемещать вверх по стволу сотни литров воды.

Другим хорошо известным природным насосом является сердце. Этот маленький труженик весом 250–300 г перекачивает в человеческом организме до 4,5–5 л крови в минуту. Причем, при активной физической нагрузке, например, у спортсменов, эта цифра может увеличиться до 35 л. Работа сердца за сутки такова, что ее хватило бы на подъем груза весом в 60 кг на высоту 300 м. Подсчитано, что за время человеческой жизни сердце пропускает через себя такое количество крови, которым можно было бы заполнить пятикилометровый судоходный канал.

С проникновением человеческого взора в такие «маленькие» тайны природы расширяются возможности науки. Примером может служить теоретическая модель нанонасоса, разработанная учеными Китая и Англии. Этот насос для воды размерами  $23 \times 8,1 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}$  – десятиллиардная доля метра) сможет перемещать «поток» воды шириной в одну молекулу. По признанию самих ученых, разработка такого нанонасоса стала возможна после детального изучения строения и принципа работы микроскопических пор клеточной мембраны. Природе подобные изобретения хорошо известны. Что касается сферы применения таких насосов, то, как считают сами изобретатели, это разные области медицины, очистка воды на молекулярном уровне и многое другое.

Чуть «больше» этой модели новый инсулиновый насос, созданный швейцарской фирмой Debiotech, производящей медицинское оборудование. Его небольшие размеры  $38 \times 65 \times 11 \text{ мм}$  полностью исключают какие-либо неудобства от постоянного ношения этого прибора на теле. Кроме того, капельные дозы инсулина, которые постоянно вводятся пациенту, очень близки к физиологической норме инсулина, вырабатываемой поджелудочной железой. Создание такого инсулинового нанонасоса позволяет надеяться на то, что изобретение искусственной поджелудочной железы произойдет в ближайшем будущем. В некоторых странах Южной Африки додумались подсоединять насосы к каруселям, на которых так любят кататься дети. Идеальный способ совместить приятное с полезным. Дети катаются на карусели, а работу по подъему воды совершает насос. Притом производительность этой работы «недетская». Такая чудо-карусель-насос способна добыть до 1400 л воды с глубины 40 м. Наверное, не нужно добавлять, что у этого изобретения перспективное будущее.

В настоящее время термин «насос» у нас, в первую очередь, ассоциируется с различными видами электрических насосов – промышленными и бытовыми. Это насосы для подъема воды из глубоких скважин, насосы для перекачки дренажных вод из подвалов и водоемов, насосные установки для водоснабжения домов, а также различные промышленные насосы для водоснабжения, добычи нефти

и для работы на промышленных объектах. Вот и получается, что насос – не такой уж обыденный и утилитарный механизм, как мы привыкли о нем думать.

Механизированные способы добычи являются неотъемлемой частью эксплуатации скважин, в особенности на месторождениях поздней стадии разработки, где продуктивные пласты не обладают достаточным давлением для подъема нефти на устье. По мере того как дебиты скважины по газу и нефти продолжают снижаться, а дебит по воде растет, в частности в пластах с водонапорным режимом, нефтедобывающая компания может начать использовать заводнение – метод повышения нефтеотдачи, при котором вода закачивается в пласт через водонагнетательную скважину для перемещения углеводородов к другим скважинам. При этом со временем дебит скважины по нефти продолжит снижаться, а дебит по воде будет расти. В результате время откачки, к примеру, для станка-качалки растет до того момента, пока насос не станет работать 24 ч в сутки. Наиболее практичным методом увеличения добычи является установка насоса с большей производительностью.

Из всех систем механизированной добычи *электрические центробежные насосы (ЭЦН)* обеспечивают наибольшую отдачу на наиболее глубоких скважинах, но вместе с тем их применение требует более частых ремонтов и соответствующего увеличения затрат. Кроме того, ЭЦН обеспечивают превосходные рабочие характеристики в средах, насыщенных газом и водой. Газ и вода присутствуют естественным образом в сырой нефти в больших объемах. Для возможности откачки нефти на устье необходимо отделить от нее газ и воду. Высокое их содержание может вызвать газовые пробки в механизме насоса, что приведет к значительному снижению производительности и потребует извлечение из скважины всей насосно-компрессорной колонны и повторной ее заправки. На более чем 60 % нефтедобывающих скважин для производства изначально определенных извлекаемых запасов необходимо применение той или иной технологии механизированной добычи. Из приблизительно 832 000 скважин с механизированной добычей в мире примерно 14 % эксплуати-



ровались или эксплуатируются с использованием электроцентробежных насосов (ЭЦН).

*Преимущества* центробежных насосов по сравнению с насосами других типов:

- высокие значения КПД в широком диапазоне подачи жидкости;
- большая частота вращения, что позволяет в качестве привода для насосов использовать электродвигатели и турбины;
- плавная форма изменения мощности, что позволяет выполнить пуск насоса при закрытой выходной задвижке (или при закрытом обратном клапане);
- устойчивость в работе насосов и расширение технических показателей при последовательном и параллельном соединении насосов при работе на один трубопровод;
- плавное протекание переходных процессов при изменении режима работы гидросистемы;
- расположение насоса выше уровня жидкости в расходной емкости;
- невысокая стоимость насоса из-за использования в конструкции насоса сравнительно дешевых конструкционных материалов: стали, чугуна, полимерных материалов;
- простота технического обслуживания и эксплуатации;
- высокая надежность в работе;
- большие подачи жидкости;
- равномерный с малыми пульсациями давления поток жидкости;
- возможность успешной работы на «загрязненных» жидкостях.

Но существует несколько *недостатков ЭЦН*. Основной проблемой является ограниченный срок службы. Насос как таковой относится к высокоскоростному центробежному типу, который может быть поврежден абразивными материалами, твердой фазой или обломками. ЭЦН имеют склонность к кавитации. Формирование окалины или минерального осадка может помешать работе ЭЦН. Экономическая эффективность ЭЦН в большой мере зависит от стоимо-

сти электроэнергии. Это особенно заметно в отдаленных регионах. Система не обладает широкой эксплуатационной гибкостью. Все основные компоненты находятся в призабойной зоне скважины, поэтому, когда возникает проблема или требуется замена какого-либо компонента, приходится извлекать всю систему целиком. Если присутствует высокий процент газа, принимаются меры для его отделения и возврата назад в обсадную колонну до того, как он попадет в насос. Засасывание больших объемов свободного газа может вызвать неустойчивую работу и привести к механическому износу и возможному перегреву. На морских установках, где по правилам требуется применение пакера, весь газ откачивается с жидкостью. В этих особых условиях применяются специальные насосы, в которых возможно создание первичного напора на приеме насоса. Центробежные насосы целесообразно использовать в области больших подач жидкости и низких и средних напоров жидкости.

Условия работы погружного насоса определяются составом перекачиваемой жидкости, в которую входят песок, вода, углеводороды, газы (сероводород, кислород, углекислый).

Материалы насоса подвергаются абразивному износу, износу при трении, коррозии, эрозии, кавитации.

*Основными причинами выхода насоса из строя являются:*

- коррозионное разрушение деталей, контактирующих с высокоагрессивными средами;
- радиальный износ в парах трения;
- эрозия рабочих каналов под воздействием жидкости и песка;
- разрушение вала при пуске двигателя.

**Принцип действия ЭЦН.** На рабочем колесе имеются лопатки (лопасти), которые имеют сложную форму.

Жидкость подходит к рабочему колесу вдоль оси его вращения, затем направляется в межлопаточный канал и попадает в отвод. Отвод предназначен для сбора жидкости, выходящей из рабочего колеса, и преобразования кинетической энергии потока жидкости в потенциальную энергию, в частности в энергию давления. Указанное выше преобразование энергии должно происходить с минимальными

гидравлическими потерями, что достигается специальной формой отвода.

Корпус насоса предназначен для соединения всех элементов насоса в энергетическую гидравлическую машину.

При вращении рабочего колеса жидкая среда, находящаяся в межлопаточном канале, лопатками отбрасывается к периферии, выходит в отвод и далее в напорный трубопровод.

В центральной части насоса, т.е. на входе жидкости в рабочее колесо насоса, возникает разрежение, и жидкая среда под действием давления в расходной емкости направляется от источников водоснабжения по всасывающему трубопроводу в насос.

В настоящее время промышленностью выпускается большое количество различных типов центробежных насосов, которые можно классифицировать *по следующим признакам*:

- по числу ступеней (колес): одноступенчатые (рис. 1.5), двухступенчатые, многоступенчатые (рис. 1.6);

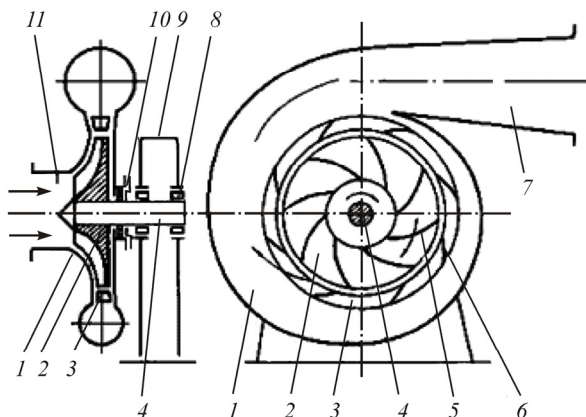


Рис. 1.5. Принципиальная схема центробежного насоса: 1 – рабочая камера; 2 – рабочее колесо; 3 – направляющий аппарат; 4 – вал; 5 – лопатка рабочего колеса; 6 – лопатка направляющего аппарата; 7 – нагнетательный патрубок; 8 – подшипник; 9 – корпус насоса (опорная стойка); 10 – гидравлическое торцовое уплотнение вала (сальник); 11 – всасывающий патрубок

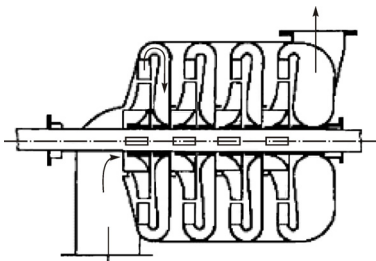


Рис. 1.6. Схема многоступенчатого центробежного насоса



Рис. 1.7. Рабочее колесо

- по числу потоков: однопоточные, двухпоточные, многопоточные;
- по условиям подвода жидкости к рабочему колесу: одностороннего входа, двустороннего входа;
- по условиям отвода жидкости из рабочего колеса: со спиральным отводом, с кольцевым отводом, с направляющим аппаратом;
- по расположению вала: горизонтальные, вертикальные;
- по конструкции рабочего колеса: с закрытым рабочим колесом, с открытым рабочим колесом; и др.

*Рабочее колесо* (рис. 1.7) чаще всего выполняется литым из чугуна или бронзы, реже из литой стали, а в специальных случаях (для перекачки едких жидкостей) из свинца, каучука, эбонита, керамики и подобных материалов. По причине

малой доступности внутренних каналов рабочих колес обработка их возможна только ручным способом, а поэтому весьма важно иметь чистую отливку.

От того, насколько тщательно может быть произведена обработка и зачистка рабочих поверхностей колеса, зависит КПД и степень кавитационной устойчивости насоса. С этой стороны применение бронзы более предпочтительно. Она лучше лется и обрабатывается. По условиям прочности в чугунных колесах окружные скорости допустимы не более 40–50 м/с. В бронзовых они могут быть несколько большими и при хорошем ее качестве достигают значений 80 м/с.

*Вал насоса* (рис. 1.8) обычно изготавливается из кованой мартемовской стали, а в ответственных случаях из легированной с добавлением хрома, никеля, ванадия. Для защиты вала от износа или непо-

средственного воздействия жидкости он иногда облицовывается втулками (рис. 1.9), а в сильно коррозионной среде выполняется из специальных сортов нержавеющей стали.



Рис. 1.8. Вал насоса



Рис. 1.9. Защитная втулка вала, облицованная твердым сплавом

**Подшипники** центробежных насосов имеют преимущественно чугунные вкладыши с баббитовой заливкой (рис. 1.10). Смазка кольцевая, иногда с охлаждением масла водяной рубашкой или змеевиками. Широко применяются также шариковые и роликовые подшипники с жидкой или густой смазкой.



Рис. 1.10. Подшипники

*Корпус насоса* обычно выполняется из чугунного литья и только при давлениях выше 40–50 атм применяют стальное. Внутренние каналы корпуса должны иметь возможно гладкие стенки, так как большая шероховатость при значительных скоростях движения жидкости может значительно понизить КПД насоса.

*Направляющий аппарат* имеет сложную геометрическую форму и служит для подачи жидкости. На рис. 1.11 показано строение направляющего аппарата, изготовленного методом порошковой металлургии. Направляющий аппарат в большинстве случаев, кроме чисто специальных целей, делают литым из чугуна. Бронзовый аппарат предпочтительнее в смысле возможности получения более гладких поверхностей его каналов и легкости их зачистки.

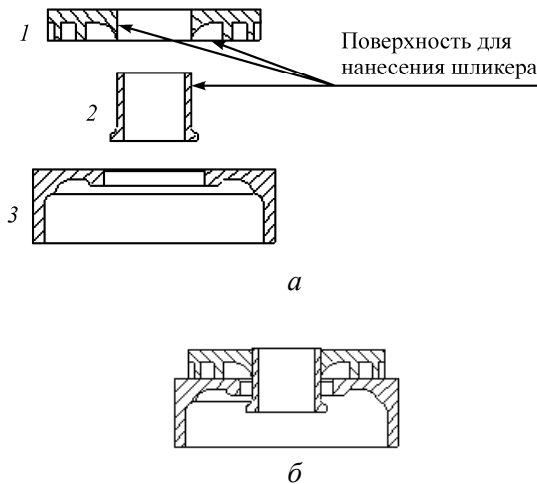


Рис. 1.11. Аппарат направляющий, изготовленный методом порошковой металлургии: *а* – детали аппарата направляющего: 1 – лопатка; 2 – втулка; 3 – стакан; *б* – в сборке

*Уплотняющие кольца* выполняются из чугуна, бронзы, а в случае возможного их износа при перекачке загрязненных жидкостей – из стали с закалкой или цементацией. В современной практике начали применять резиновые уплотняющие кольца.

**Современные материалы для насосов.** Перспективные материалы погружных колодезных насосов можно рассмотреть на примере насосов различных производителей. Например, в конструкции ESPA Asua 5 55 MA корпус, кожух, напорный патрубок, рабочие колеса выполнены из нержавеющей стали AISI 304; вал – из нержавеющей стали AISI 420; двойное механическое уплотнение – графитово-алюминиевое или графитово-стеатитовое.

Основные преимущества погружного скважинного насоса можно представить на примере GRUNDFOS SQE 3-105.

*Износостойкость* – насос имеет «плавающие» рабочие колеса. Каждое рабочее колесо имеет свой собственный подшипник из карбида вольфрама/керамики. Выбранная конструкция и материалы гарантируют высокую износостойкость к воздействию песка, что обеспечивает его длительный срок службы.

*Высокий КПД насоса* – гидравлические компоненты насоса изготовлены из полиамида, армированного стекловолокном (содержание стекловолокна составляет 30 %). Гидравлическая конструкция обеспечивает высокий КПД насоса, что означает низкое потребление энергии и, следовательно, малые затраты на электроэнергию.

*Защита от осевого смещения (всплытия) рабочего колеса.* В случае незначительного противодействия при пуске насоса возможно всплытие рабочего колеса вместе с валом насоса. Осевое перемещение вверх вала насоса может привести к износу рабочих колес, а в худшем случае – к разрушению насоса и электродвигателя. Для защиты насоса и электродвигателя от негативных последствий всплытия рабочего колеса в конструкции насоса имеется верхний упорный подшипник.

Насосы погружные центробежные модульные типа 10ЭЦНМ ПК «Борец» выпускаются с рабочими органами одноопорной конструк-

ции из модифицированного серого чугуна или из нирезиста (например, ЧН16Д7ГХШ).

Радиальные подшипники изготавливаются из твердых сплавов – карбида вольфрама и карбида кремния. Другие российские производители применяют сплавы алюминия, алюминиевые бронзы, нержавеющие стали 12Х18Н9ТЛ, 07ХН25МДТЛ, чугун ЧХ28, покрытия – полиуретан, резина.

ЗАО «Новомет-Пермь» впервые в мировой практике начал выпускать ступени центробежных насосов, изготовленные методом порошковой металлургии. Порошковые ступени отличаются высокой точностью проточных полостей и не требуют дополнительной механической обработки поверхностей.

Для соединения порошковых заготовок разработана и запатентована оригинальная технология, которая позволяет формировать изделия особо сложной формы из различных материалов. Спекание «склеенных» заготовок в азотоводородной смеси, совмещенное с пропиткой медным расплавом, при 100%-ном контроле прочности соединения гарантирует высокие эксплуатационные характеристики готовых изделий. Метод порошковой металлургии дает возможность легко перестраивать производство и непрерывно расширять номенклатуру выпускаемых изделий.

Технология порошковой металлургии ступеней обеспечивает:

- высокую точность изготовления изделий, а значит, балансировку рабочих колес, что уменьшает вибрацию и увеличивает надежность насосов по сравнению с аналогичными изделиями, изготовленными на основе литых ступеней;
- гидродинамическую гладкость поверхностей деталей, что значительно улучшает рабочие характеристики насоса;
- изготовление комбинированных изделий, состоящих из износостойких и конструкционных компонентов.

Например, пара трения ступеней может быть выполнена из материалов, специально разработанных для эксплуатации в пластовой жидкости, т.е. имеющих повышенную коррозионную стойкость и устойчивость против абразивного износа, а корпусные детали изго-



товлены из материалов, хорошо противостоящих коррозии и гидроабразивному износу.

Технология позволяет изготавливать ступени с малой высотой проточной полости, что недоступно при использовании технологии литья.

Применяемые материалы обладают прочностными свойствами, значительно превосходящими свойства широко распространенного материала – нирезиста.

Для эксплуатации в самых тяжелых условиях работы, связанных с откачиванием коррозионно-активных сред, разработаны и внедрены в серийное производство ступени коррозионно-стойкого исполнения, корпусные части которых выполнены из нержавеющей стали с пропиткой медным расплавом.

Данные ступени не подвержены гидроабразивному износу в процессе эксплуатации, имеют повышенный срок службы в скважинах с тяжелыми условиями работы (абразив, коррозионно-активная среда, сероводород).

Освоен выпуск износостойких радиальных и осевых подшипников для центробежных насосов на основе карбида вольфрама, обладающего износостойкостью в абразивной среде на уровне твердого сплава ВК и реакционно-спеченного карбида кремния. Благодаря значительно лучшим пластическим характеристикам материала подшипники абсолютно нечувствительны к ударным нагрузкам и вибрации.

***Повышение эффективности работы насосов.*** Среди методов, обеспечивающих увеличение эффективности работы и срока службы насосного оборудования, все более распространенным становится использование частотных преобразователей. По сравнению со всеми известными механическими способами регулирования потока движущейся по трубопроводу жидкости контролируемое увеличение или снижение частоты вращения вала способствует:

- экономии до 60 % электроэнергии и до 10 % тепловой энергии;
- снижению до 5 % утечек жидкости;
- более надежной защите электропривода;

- увеличению почти вдвое долговечности насосного оборудования и трубопроводов.

Такие показатели эффективности, свидетельствующие об экономической обоснованности использования частотных преобразователей, объясняются следующим образом:

1. Как правило, в большинстве агрегатов применяются достаточно мощные электродвигатели для большей производительности насоса. Однако на деле максимальная мощность двигателя необходима лишь в 10–20 % от всего времени работы насоса – в небольшой период пиковой нагрузки. Все остальное время двигатель, не оснащенный преобразователем частоты, работает с той же высокой скоростью вращения вала, потребляя при этом больше на 30–60 % электроэнергии, чем требуется. Применение же частотного преобразователя позволяет избежать такого перерасхода электроэнергии. Регулирование мощности электродвигателя делает возможным управление температурным режимом гидросистемы и оптимизацию расхода теплоносителя.

2. При частотном регулировании удается избежать возникновения в трубопроводе избыточного давления. Когда же для изменения давления используются задвижки, избыточное давление возникает довольно часто, что неизбежно приводит к скрытым утечкам жидкости. Увеличение напора жидкости при пусках насоса способствует быстрому износу трубопроводных сетей. Благодаря частотному преобразователю обеспечиваются плавные пуски и остановки электропривода, что исключает возникновение гидроударов и продлевает срок службы трубопровода. Отсутствие скрытых утечек и уменьшение вероятности разлива перекачиваемой жидкости в результате повреждения трубопровода позволяет сделать вывод о том, что снабжение насосов частотными преобразователями делает эксплуатацию оборудования более безопасной с точки зрения экологии.

3. Плавные пуски насоса не только устраняют гидроудары, но и снижают пусковые токи двигателя, предохраняя тем самым электропривод от перегрузок. Кроме того, при плавных пусках электродвигателя удается избежать воздействия ударных механических на-

грузок на узлы крепления привода, соединительные муфты, подшипники, валы. Проблема частых поломок валов – одна из самых актуальных. Связанные с ними проблемы в работе насосов составляют до 40 % случаев выхода из строя насосного оборудования. Причем это касается и оборудования, предназначенного для перекачивания вязких жидкостей, и насосов, работающих только с водой.

Срок службы импортного насоса для воды превосходит отечественный как минимум в два раза и достигает пяти лет до первого ремонта. Техническая надежность (защита от скачков напряжения, «сухого хода», перегрева, перегрузки, герметичность) импортных насосов значительно выше надежности отечественных аналогов.

4. Используются фильтры и картриджи для очистки воды. Даже по мнению западных специалистов, качество российских изделий значительно превосходит западные образцы, а цены на них ниже.

5. Низкий уровень шума импортных погружных насосов достигается их комплектацией маломощными двигателями. Основная масса отечественных насосов работает шумно, хотя существуют исключения.

«Тонким» местом российских насосов является герметичность, в случае потери которой может произойти короткое замыкание в электрической части двигателя и выход насоса из строя.

В наше время насосное оборудование на всем постсоветском пространстве в различных секторах требует капитального ремонта или замены. По сведениям специалистов, доля оборудования, подлежащего замене, составляет 40–70 %. К этому следует добавить, что предприятия используют свою производственную мощность только на 75 %, а в некоторых случаях этот показатель не достигает и 40 %.

Основным критерием при выборе насоса является соотношение двух важных составляющих – цены и качества.

### **1.3. Самоорганизация диссипативных структур**

Долгое время считалось, что свойства материалов определяются, главным образом, частицами (атомами), из которых состоят тела. Но затем стало ясно, что хотя вода и лед состоят из одних элементов,

свойства их очень различаются, и это связано с тем, как эти отдельные атомы расположены в пространстве. Было введено понятие о трех агрегатных состояниях вещества. Но необходимо знать и «способ приготовления» материала (рис. 1.12), например, дамасской стали, способ изготовления которой был утерян, или железной колонны в Дели, которая стоит уже сотни лет и не ржавеет.

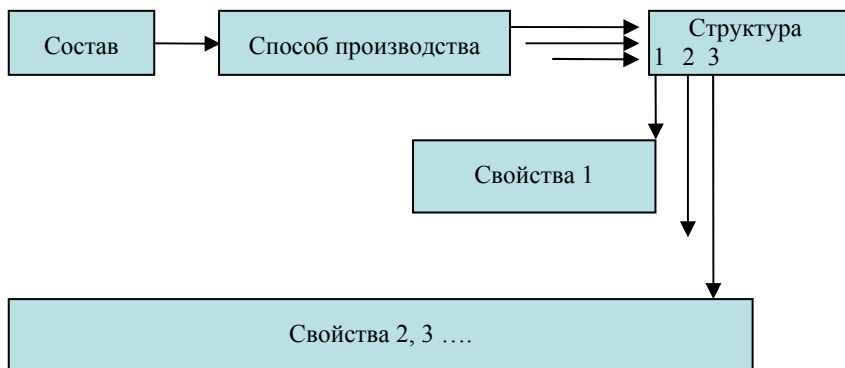


Рис. 1.12. Связь между свойствами и способом производства материалов

Современные технологии позволяют получать «металлическое стекло» (аморфную сталь) или материалы с «памятью». Принцип создания новых материалов используется в технологии «инжиниринг материалов» (рис. 1.13).

Структура (расположение атомов в пространстве) химического соединения кардинальным образом меняет свойства материала, например, углерод может существовать в различных аллотропных формах, обладающих разными свойствами (рис. 1.14):

сажа – аморфный углерод в виде порошка, электрический изолятор;

графит – мягкий кристаллический материал, очень хороший проводник электричества;

алмаз – самый твердый кристаллический материал, полупроводник или диэлектрик;

фуллерены, нанотрубки, графен – новые типы углерода.

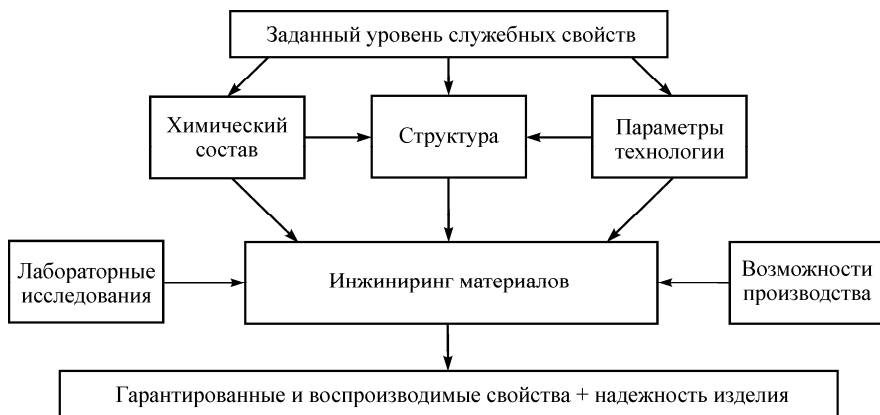


Рис. 1.13. Технология создания новых материалов «инжиниринг материалов»

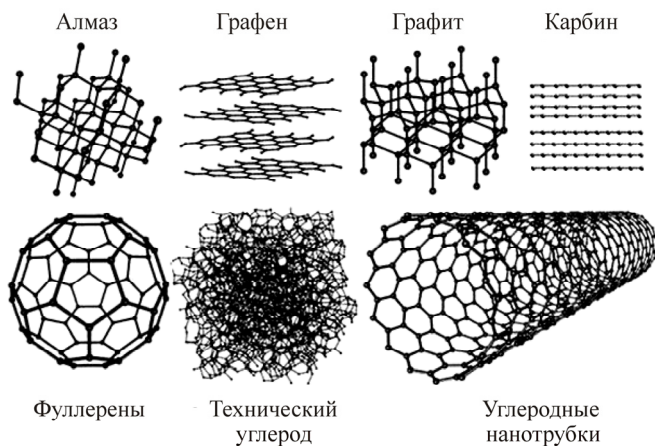


Рис. 1.14. Аллотропные формы углерода

Образование упорядоченных структур, происходящее не за счет действия внешних сил (факторов), а в результате внутренней перестройки системы, называется *самоорганизацией*. Самоорганизация – фундаментальное понятие, указывающее на развитие в направлении от менее сложных объектов к более сложным и упорядоченным формам организации вещества. В каждом конкретном случае самоорганизация проявляется по-разному, это зависит от сложности и природы изучаемой системы. Процесс упорядочения в системе происходит за счет внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия.

Кристаллы – упорядоченные равновесные структуры. Как они самоорганизуются? Как идет процесс превращения?

Разработкой теории самоорганизации занимаются несколько научных дисциплин:

- термодинамика неравновесных (открытых) систем,
- синергетика – наука о самоорганизации (Г. Хакен, И. Пригожин),
- теория катастроф.

### 1.3.1. Термодинамика неравновесных (открытых) систем

В термодинамике различают изолированные, закрытые и открытые системы (рис. 1.15). Различающиеся возможностями обмена с окружающей средой веществом и энергией. К самоорганизации способны закрытые и открытые системы.

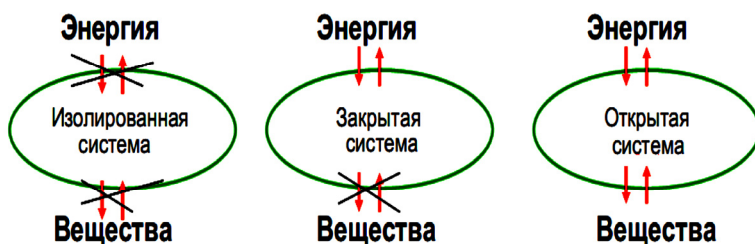


Рис. 1.15. Типы термодинамических систем

*Изолированная система.* Направление любого физико-химического процесса определяется характером взаимодействия системы с окружающей средой:  $dS/dt \geq 0$ , где  $dS$  – энтропия.

Для изолированной системы характерно стремление к увеличению энтропии, т.е. самопроизвольность процессов. Это необратимые процессы.

Изолированные системы формируются при таких процессах, как:

- смешение, растворение, взаимная диффузия;
- смешение и разделение газов;
- загрязнение и очистка особо чистых веществ.

*В закрытой системе* процессы самопроизвольны, если  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , т.е.  $T\Delta S > \Delta H$  и  $\Delta S > \Delta H/T$ .

При  $\Delta S < 0$  возможна консервативная самоорганизация (супрамолекулярная химия и фазовые переходы): происходит в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Примеры – явления упорядочения в системах высокомолекулярных соединений при равновесных условиях (в частности, образовании ДНК):

- наносостояние вещества;
- образование сложной структуры в процессе кристаллизации;
- кристаллизация (полигонизация);
- спекание, рекристаллизация в поликристаллических системах;
- образование магнитных и ферроэлектрических доменов;
- мартенситные превращения (упорядочение, сегрегация);
- нагрев;
- спинодальный распад, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС);
- полимеризация.

*Открытая система* (диссипативная система):  $dS/dt \ll 0$ , возможная диссипативная самоорганизация. *Диссипативная система*, или *диссипативная структура* (от лат. *dissipatio* – рассеиваю, разрушаю) – это открытая система, которая оперирует вдали от термодинамического равновесия. Иными словами, это устойчивое состояние, возникающее в неравновесной среде при условии диссипации

(рассеивания) энергии, которая поступает извне. Диссипативная система иногда называется еще *стационарной открытой системой* или *неравновесной открытой системой*.

### 1.3.2. Диссипативная самоорганизация (синергетический подход)

Определение, данное Г. Хакеном в 1980-е гг. в рамках синергетики: «Самоорганизация – процесс упорядочения (пространственно, временного или пространственно-временного) в открытой системе, за счет согласованного взаимодействия множества элементов ее составляющих».

Характеристики диссипативной системы:

- открытая (наличие обмена энергией/веществом с окружающей средой);
- содержит неограниченно большое число элементов (подсистем);
- имеется стационарный устойчивый режим системы, в котором элементы взаимодействуют хаотически (некогерентно);
- новое состояние существует только при безостановочном потоке энергии/вещества в систему. При увеличении интенсивности обмена система проходит через ряд следующих критических переходов; в результате структура усложняется вплоть до возникновения турбулентного хаоса.

Примерами открытых систем являются:

- поведение фотонов в лазерах;
- динамика биологических популяций (рис. 1.16);
- конвекция воздушных масс (рис. 1.17);
- поведение жидкости в турбулентных системах, ячейки Бенара (рис. 1.18);
- волны в плазме;
- химические колебательные реакции (Белоусов–Жаботинский) (рис. 1.19, 1.20).



На рис. 1.16 показано соотношение числа волков и зайцев в некотором гипотетическом заповеднике, где на огражденной территории живут только эти представители фауны, а флоры здесь много. Поскольку волки – хищники, то могут в данном заповеднике питаться только зайцами, а жертвы-зайцы питаются только травкой. В конечном счете нас интересует, будет ли такое экологическое сообщество устойчиво сосуществовать в заповеднике. Экспериментальные данные, полученные в реальной многокомпонентной и открытой среде с множеством неучтенных взаимодействий, указывают на факт наличия устойчивых колебаний популяций, свидетельствуют о том, что модель работоспособна и оправдывает надежды по предсказанию.

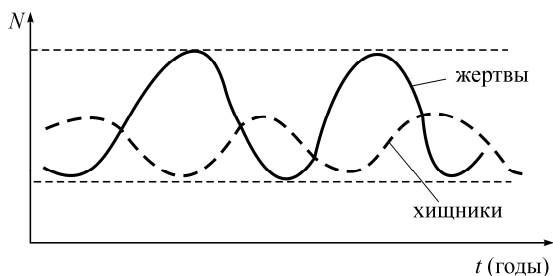


Рис. 1.16. Динамика популяций хищников и их жертв – самоорганизация в биологии

Циркуляционные потоки в атмосфере и океанах Земли – это пример самоорганизации на Земле (см. рис. 1.17). Общей циркуляцией атмосферы называют замкнутые течения воздушных масс в масштабах полушария или всего земного шара, приводящие к широтному и меридиональному переносу вещества и энергии в атмосфере. Главной причиной возникновения воздушных течений в атмосфере служит неравномерное распределение тепла на поверхности Земли, что приводит к неодинаковому нагреванию почвы и воздуха в различных поясах земного шара. Таким образом, солнечная энергия является первопричиной всех движений в воздушной оболочке Земли.

Ячейки Бенара – самоорганизация в физических явлениях. Ячейки Бенара, или Рэлея–Бенара – возникновение упорядоченности

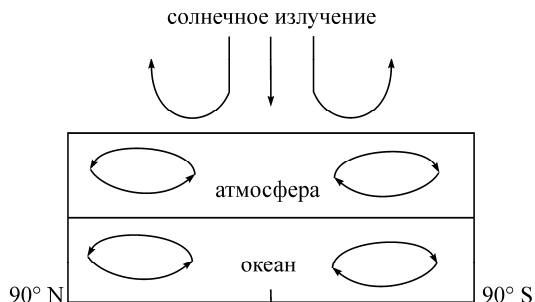


Рис. 1.17. Пример диссипативной самоорганизации систем – циркуляционные потоки в атмосфере и океанах Земли

в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных структур в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры, т.е. равномерно подогреваемой снизу (см. рис. 1.18). В качестве жидкости используется, как правило, силиконовое масло.

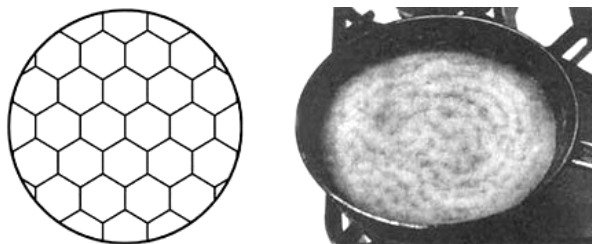


Рис. 1.18. Ячейки Бенара

Реакция Белоусова–Жаботинского – химическая реакция, в которой возникают хаотические автоколебательные процессы. В настоящее время найдены многие реакции с таким свойством. В 1951 г. Б.П. Белоусов обнаружил автоколебания в реакции окисления бромата калия  $\text{KBrO}_3$  малоновой кислотой  $\text{HOOC}-\text{H}_2-\text{COOH}$  в кислотной среде в присутствии катализатора – ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ . Течение реак-

ции меняется со временем и раствор периодически меняет цвет от бесцветного ( $\text{Ce}^{3+}$ ) к желтому ( $\text{Ce}^{4+}$ ) и обратно (см. рис. 1.19). Эффект еще более заметен в присутствии индикатора pH ферроина. Наиболее эффектно выглядит колба, если вместо лимонной кислоты использовать малоновую, а вместо ионов церия ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Тогда раствор в колбе может часами со строгой как часы периодичностью изменять цвет во всем видимом диапазоне от рубиново-красного до небесно-голубого.

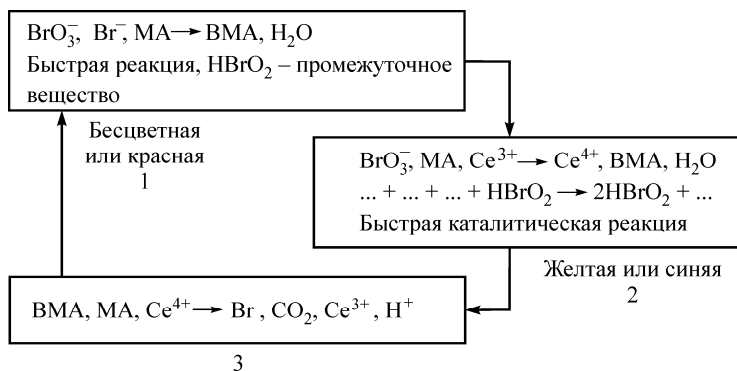


Рис. 1.19. Реакция Белоусова–Жаботинского

Сообщение Белоусова было встречено в научных кругах скептически, поскольку считалось, что автоколебания в химических системах невозможны. Некоторые конфигурации возникают при реакции Белоусова–Жаботинского в тонком слое в чашке Петри (см. рис. 1.20).

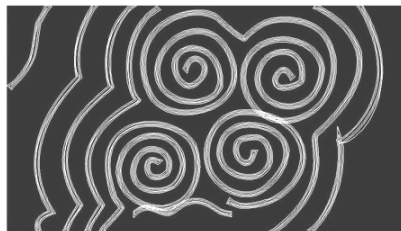


Рис. 1.20. Узоры в чашке Петри, возникающие при реакции Белоусова–Жаботинского

В 1961 г. механизм реакции Белоусова был объяснен аспирантом Анатолием Жаботинским, но эта работа оставалась малоизвестной до 1968 г. В 1969 г. Жаботинский с коллегами обнаружили, что если реагирующую смесь «разлить» тонким плоским слоем, в нем возникают волны изменения концентрации, которые видны невооруженным глазом в присутствии индикаторов (см. рис. 1.20). Таким образом, имеется автоколебательный процесс изменения концентрации четырехвалентного церия с одновременным варьированием цвета – на поверхности раствора появляются поверхностные волны (химические спиральные волны).

### 1.3.3. Теория катастроф

Возникновение нового качества происходит на основании усиления малых случайных движений элементов – флуктуаций. В теории неравновесной термодинамики новая структура всегда является результатом раскрытия неустойчивости в результате флуктуаций. Можно сказать о «порядке через флуктуации». Таким образом, пороговый характер самоорганизации связан с переходом из одного стационарного состояния в другое. Потеря системой устойчивости называется *катастрофой*.

Катастрофа – это скачкообразное изменение, возникающее при плавном изменении внешних условий. Иллюстрацией к потере устойчивости может быть положение шарика на сложной траектории (рис. 1.21).

Переход к новому состоянию под действием флуктуации называется явлением бифуркации. Например, если «бутылку» с сообщением бросить в реку точно на середину, она проплывет через правый или левый рукав в зависимости от случайного действия около точки «волнореза» В (рис. 1.22). В сложных системах параметр (характеристика или свойство системы)  $X$  может изменяться под действием управляющего (или возмущающего) параметра  $\lambda$ . Рассмотрим диаграмму  $(X, \lambda)$ . Оказывается, что при малых  $\lambda$  существует одно решение, характеризующее термодинамически устойчивое состояние,

а при больших  $\lambda$  существует два устойчивых состояния с разными значениями  $X$ . Переход к новому состоянию при  $\lambda_{кр}$  под действием флуктуации называется явлением бифуркации.

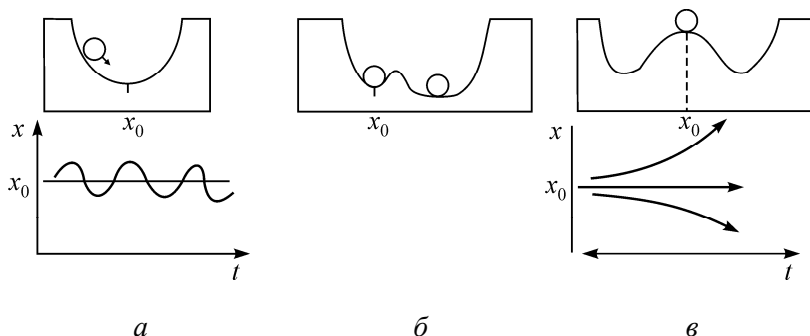


Рис. 1.21. Устойчивое (а), локально устойчивое (б) и неустойчивое (в) состояние системы (шарика)

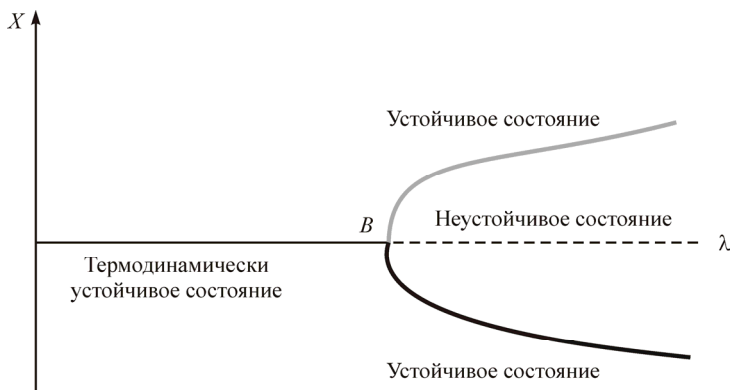


Рис. 1.22. Термодинамически устойчивое и неустойчивое состояние системы около точки «волнореза»

Значение элементарной теории катастроф состоит в том, что она сводит огромное многообразие ситуаций, встречающихся на практике, к небольшому числу стандартных схем, которые можно детально

исследовать раз и навсегда. Сейчас теория катастроф широко применяется в механике конструкций, метеорологии, аэродинамике, оптике, теории кооперативных явлений, квантовой динамике. Но главное заключается в том, что эта теория подводит эффективную стандартную базу под описание качественных изменений в нелинейных уравнениях, моделирующих системы, далекие от равновесия. Она является основой анализа в теории бифуркаций, в теории переходов термодинамических систем в новые структурные состояния.

Исторический процесс роста населения мира, его внутренняя устойчивость, сокращение периодов колебаний (численности и пространственного распределения населения) на фоне общей тенденции роста и даже примерное количество периодов, предположительно, объясняются синергетической моделью. Прохождение глобальной системы населения земного шара через состояние асимптотической неустойчивости, через «момент обострения», естественно, рождает вопрос об образах будущего. Что можно ожидать? Каким будет демографический переход для всего человечества? И переход куда? Возникает возможность попадания в длительный процесс падения численности и рассредоточения населения по пространству. Возможно частичное вымирание человечества и сохранение лишь «золотого миллиарда», проживающего в «глобальной деревне». Возобновление закона роста возможно лишь после длительного прохождения «петли затухания» процессов, «ухода в прошлое» и децентрализации. Варианты развития Земли с «человечеством» и «без человечества».

#### **1.4. Физико-химические принципы конструирования новых материалов**

1. *Принцип периодичности* – закономерное изменение свойств материалов в соответствии с периодичностью свойств составляющих их элементов (закон Д.И. Менделеева).

2. *Принцип структурного дизайна* – создание новых кристаллических структур на основе использования кристаллохимических осо-

бенностей элементов путем сочетания различных стандартных структурных блоков (супрамолекулярные, гибридные материалы, соединения внедрения в графит).

3. *Принцип химического, термодинамического и структурного подобия* – предсказание свойств неизвестных материалов по аналогии с их известными представителями.

4. *Принцип непрерывности и соответствия компонентов равновесной системы*, ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе – использование правила фаз Гиббса для предсказания условий получения материалов.

5. *Принцип структурного разупорядочения и непостоянства состава твердофазных соединений* – существование равновесных и неравновесных дефектов, а также областей гомогенности по катионам и анионам во всех фазах, составляющих материалы (зависимость функциональных свойств от типа и концентрации дефектов – суперионика, полупроводники, высокотемпературные сверхпроводники).

6. *Принцип химического, структурного и фазового усложнения состава* – коррекция функциональных характеристик за счет легирования или создания композитов.

7. *Принцип химической, гранулометрической и фазовой однородности* – создание высокоомогенных на уровне химического состава и размера зерен материалов с одним и тем же фазовым составом для любой анализируемой области (методы химической гомогенизации).

8. *Принцип эквивалентности источников беспорядка в условиях минимизации свободной энергии* (принцип А. Вейла) – твердофазный материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии (уменьшение коэффициента термического расширения оксида кремния при легировании оксидом олова).

9. *Принцип одинакового эффекта различных физико-химических воздействий* – химическое модифицирование и различные энергетические (тепловые и нетепловые) воздействия, которые могут привес-

ти к одному и тому же результату (получение сплавов расплавлением или механическим легированием в твердом состоянии).

10. *Принцип неравноценности объема и поверхности* (И.В. Тананаев) – существование для материалов зависимости «структура–дисперсность–свойство» (материалы с различным размером зерен).

11. *Принцип синергетического эффекта различных физико-химических воздействий* – суммарный эффект различных воздействий может приводить к качественно новому результату (совместное действие температуры и микроволн, ультразвука и температуры, механоактивация).

12. *Принцип метастабильного многообразия* – существование целого ряда метастабильных материалов одного и того же состава, но со своим набором свойств (углеродные материалы).

13. *Принцип симметрии* (принцип Кюри). Природа осуществила деление на симметричные части и золотые пропорции. В частях проявляется повторение строения целого.

Пьер Кюри в начале нашего столетия сформулировал ряд глубоких идей симметрии. Он утверждал, что нельзя рассматривать симметрию какого-либо тела, не учитывая симметрию окружающей среды, а скалярные термодинамические силы не могут оказывать влияние на векторные тензорные.

Закономерности «золотой» симметрии проявляются в энергетических переходах элементарных частиц, в строении некоторых химических соединений, в планетарных и космических системах, в генных структурах живых организмов. Эти закономерности есть в строении отдельных органов человека и тела в целом, а также проявляются в биоритмах и функционировании головного мозга и зрительного восприятия.

Прежде всего, П. Кюри показал, что у конечных фигур (геометрических) существует всего семь групп симметрии (так называемых предельных групп). Смысл слова «предельный» означает, что тела вращения могут рассматриваться как фигуры, получаемые в результате бесконечного увеличения числа граней многогранников. Пре-



дельные группы описывают симметрию конуса, цилиндра и шара, получаемых из пирамиды (конус), призмы (цилиндр) и объемных многогранников типа куба, октаэдра, додекаэдра и т.д. (шар). Для геометрических фигур очевиден принцип суперпозиции, заключающийся в том, что симметрия двух (или многих) объектов, рассматриваемых как целое, является общей подгруппой групп симметрии этих объектов, определяемой с учетом взаимного расположения их элементов симметрии. Иначе говоря, при соединении двух (или многих) не равных друг другу симметричных фигур в одну составную в последней остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для всех составляющих фигур при заданном способе их размещения в пространстве.

В 1894 г. в работе «О симметрии физических явлений» французский физик Пьер Кюри сформулировал следующий принцип:

1) «при наложении нескольких явлений различной природы в одной и той же системе их дисимметрии складываются»;

2) «элементами симметрии системы остаются только те, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно»;

3а) «когда некоторые причины производят некоторые действия, элементы симметрии причин должны обнаруживаться в этих приведенных действиях»;

3б) «когда некоторые действия проявляют некоторую дисимметрию, то эта дисимметрия должна обнаруживаться и в причинах их порождающих».

Под термином «дисимметрия» П. Кюри понимал, в частности, всякое отклонение от симметрии, беря, однако, понятие «симметрия» отнюдь не в том узко геометрическом понимании, как оно по сей день применяется.

И в растительном, и в животном мире, и в неживой природе настойчиво пробивается формообразующая тенденция природы – симметрия относительно направления роста и движения (рис. 1.23).

Примером использования понятия о дисимметрии для решения научных задач является эффект Тваймана, который был открыт в 20-е гг. XX столетия, а В.В. Митрофанов его объяснил в 1990 г.

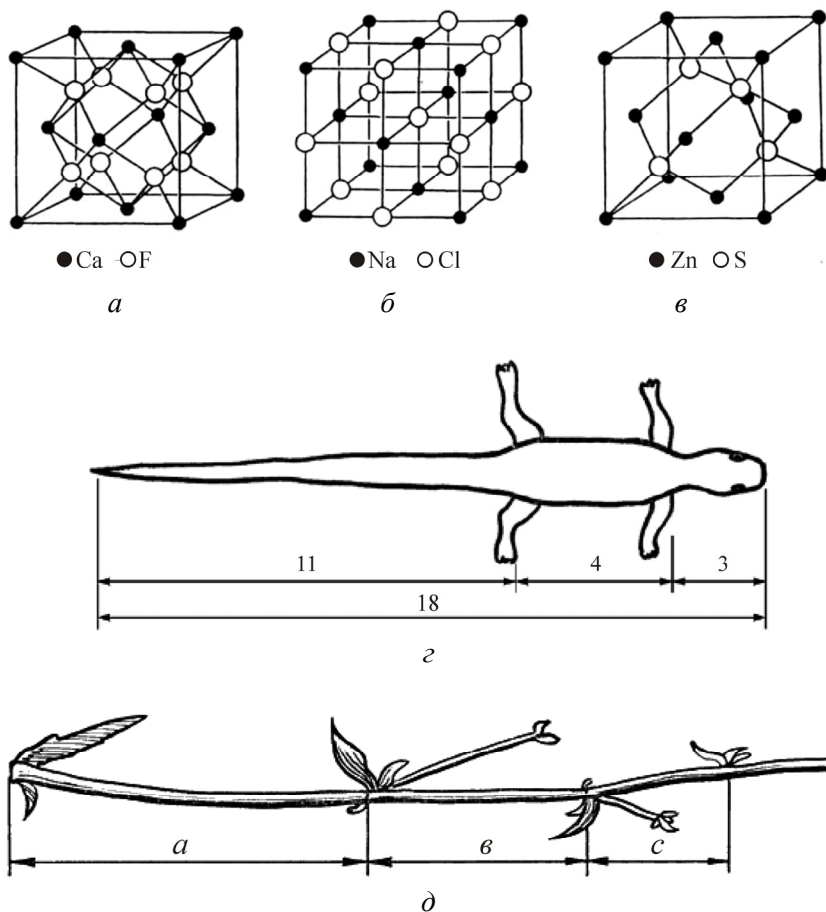


Рис. 1.23. Примеры симметричной организации систем в природе: кристаллические решетки: *a* –  $\text{CaF}_2$ ; *b* –  $\text{NaCl}$ ; *в* –  $\text{ZnS}$ ; *г* – соотношение длин частей тела ящерицы; *д* – соотношение длин частей растения

Эффект Рассела был открыт в 1897 г., а В.В. Митрофанов его смог объяснить в 1975 г. Суть эффекта Тваймана заключается в том, что происходит изгиб стеклянной пластины, противоположные плоскости которой обработаны различно: одна сторона у нее шлифованная, а другая – полированная. Дисимметрия (неравенство) сил поверхно-

стного натяжения на разных сторонах пластины является причиной изгиба.

Французский физик-химик и металлург А.Л. Ле Шателье (Le Chatelier) (1850–1936) в 1884 г. сформулировал закон смещения химического равновесия в зависимости от внешних факторов. Принцип Ле Шателье–Брауна («принцип смещения равновесия») устанавливает, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, вызывает в системе процессы, стремящиеся ослабить эффект воздействия. Так, при нагревании равновесной системы в ней происходят изменения (например, химические реакции), идущие с поглощением теплоты, а при охлаждении – изменения, протекающие с выделением теплоты. При увеличении давления смещение равновесия связано с уменьшением общего объема системы, а уменьшению давления сопутствуют физические и химические процессы, приводящие к увеличению объема. Принцип смещения равновесия в зависимости от температуры высказал Я. Вант-Гофф (1884). В общем виде принцип смещения равновесия установлен А.Л. Ле Шателье (1884) и термодинамически обоснован К. Брауном (1887). Математический аппарат принципа сложен. Поэтому ограничимся примерами.

Первый – клоун с тростью входит в коридор. Если трость поперек коридора, направления не совпадают, войти нельзя. Если же трость вдоль коридора, то направления совпали (коллинеарны), можно войти. Так действует единичка симметрии (читай: структуры).

Другой пример – организация железных опилок на бумаге. Она отражает организацию (читай: симметрию) силовых линий магнитного поля магнита, находящегося под бумагой. Здесь уже каждая частица опилок – единичный вектор, элемент в общей картине.

Третий пример – организация упорядоченных структур, образование их из хаоса. Разбегающиеся тараканы – что может быть хаотичнее? В начале XX в., в выступлении факира Дмитриуса Лонго на арену выносили сундук и высыпали из него ... кучу тараканов! Вскрикивали испуганные зрители. Но, по мановению руки Лонго, поток тараканов останавливался, а затем начинал целенаправленно мчаться

по улочкам установленного на арене картонного городка, подчиняясь командам: вправо, влево, поделиться на колонны и т.д. В финале «дрессированные» насекомые забирались обратно в сундук. Поражающий этот трюк был основан на «индикаторном» (компасном) свойстве тараканов – ощущать электрическое поле и электрический ток. Под городком, как в простенькой детской игре «Электровикторина», были проложены жирные полосы жестяной фольги, по которым шел ток, невидимый публике помощник лишь щелкал переключателем. Так хаос насекомых обращался в структуру, где симметрия структуры (т.е. поэлементное построение) потока бегущих тараканов определялась симметрией силовых линий электрического тока.

И четвертый, весьма яркий пример навязывания свойств симметрии среды свойствам симметрии объектов в данной среде, – один из современных способов лечения переломов. В морфологии эксперименты показали: живые клетки растут и делятся (размножаются) преимущественно вдоль линий механических напряжений, электрических микротоков, слабых постоянных магнитных полей, по зонам наилучшей кислородообеспеченности и т.д., что подчас определяется лишь исключительно геометрией (очертаниями, формой) зоны, где развиваются эти клетки. Подобные свойства клеток были использованы в медицине: если пропускать через однородную (т.е. «хаотичную») кашу костно-хрящевой массы слабый электрический ток, то произойдет постепенное выстраивание клеток в упорядоченные структуры. В результате сращение костей намного ускорится: изменение микропроцессов изменяет и макропроцесс.

14. *Соотношения Онсагера*. В 1968 г. Ларсу Онсагеру была присуждена Нобелевская премия «за открытие соотношений взаимности в необратимых процессах, названных его именем, которые имеют принципиально важное значение для термодинамики необратимых процессов».

С помощью статистической механики, основанной на законах движения, Онсагер показал, как одновременно протекающие реакции влияют друг на друга в соотношениях, известных в настоящее время как соотношения взаимности Онсагера. Он показал также, что соот-

ношения взаимности представляют собой математический эквивалент более общего принципа наименьшей диссипации, который утверждает, что скорость возрастания энтропии в связанных необратимых процессах минимальна.

При малых отклонениях системы от термодинамического равновесия потоки влияния силы  $X_k$  на поток  $J_i$  равно влиянию силы  $X_i$  на поток  $J_k$ .

$$X_k J_i = X_i J_k.$$

Физический смысл – в равной вероятности переходов между микросостояниями системы.

Синергизм влияния различных физико-химических воздействий – генерация «коррелирующих» потоков при существовании ненулевых сопряженных коэффициентов. Впервые на необходимость учета влияния близкой стенки на динамику пузырька указали М. Корнфельд и Л. Суворов еще в 1944 г., экспериментально исследуя кавитационную эрозию, вызванную акустической кавитацией. Действительно, в теории используется решение, полученное для одиночного пузырька в безграничной жидкости. Если из полученных решений оценить давления, возникающие в жидкости при захлопывании пузырька, то получается, что эти давления порядка  $10^8$  Па и на расстоянии  $r = 2R$  быстро падают при увеличении  $r$ .

С помощью прерывистого искрового освещения кавитационных пузырьков установлено, что при росте амплитуды колебаний пузырьки вблизи стенки теряют свою сферическую форму и становятся полигональными. Авторы предположили, что при этом возникают моды поверхностных колебаний высших порядков. С ростом амплитуды число граней растет, что указывает на возбуждение мод более высоких порядков. При больших амплитудах звука пузырьки теряют правильную форму и съемка сбоку показывает, что внутри пузырьков возникают микроструи.

На рис. 1.24 приведены кинограммы сжатия пузырьков в 60%-ном растворе глицерина. Как видно на кинограммах, форма пузырька перед началом сжатия немного отличается от сферической.

При относительно небольшой начальной деформации пузырька его поверхность при сжатии сначала приближается к сферической, а затем быстро сплющивается в направлении, перпендикулярном твердой стенке (рис. 1.24, *a*).

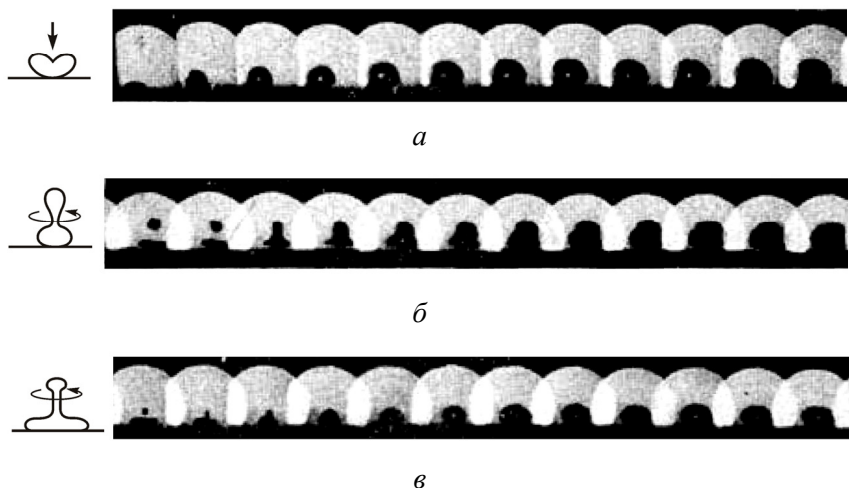


Рис. 1.24. Кинограммы сжатия одиночных пузырьков: *a* – начало сжатия пузырьков; *б* – сплющивание пузырька в направлении, параллельном твердой стенке; *в* – разделение пузырька на две близкие по объему, но различные по форме части

При сжатии пузырька с большой начальной деформацией кольцевая струйка возникает уже в средней части полости, ближе к твердой стенке. По мере сжатия происходит сплющивание пузырька в направлении, параллельном твердой стенке, и на последних стадиях происходит его разделение на две близкие по объему, но различные по форме части (рис. 1.24, *б*). При увеличении начальной деформации в конце сжатия в удаленной от твердой стенки части пузырька возникает кольцевая струйка жидкости, которая движется в плоскости, параллельной стенке, и в конце разделяет полость на две неравные части (рис. 1.24, *в*).

## Контрольные вопросы

1. Дайте классификацию технических материалов по применению.
2. Какие требования предъявляются к современным и перспективным материалам для машиностроения?
3. Охарактеризуйте условия работы деталей погружного насоса и виды износа деталей насоса.
4. Какие материалы используются в современных и перспективных конструкциях насосов?
5. Сформулируйте основные положения синергетики в теории самоорганизации термодинамических систем.
6. В чем заключается сущность теории катастроф в теории самоорганизации?
7. Каковы термодинамические закономерности создания материалов на основе диссипативных структур?
8. Сформулируйте принципы химической комбинаторики при создании материалов с заданными свойствами и приведите примеры на каждый принцип.
9. Охарактеризуйте принципы создания материалов с заданными свойствами на основе инжиниринга материалов.

## Глава 2

# ВИДЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

### 2.1. Свойства наночастиц

Первое упоминание методов, которые впоследствии будут названы нанотехнологией, связывают с известным выступлением Ричарда Феймана «Там внизу много места» («There's Plenty of Room at the Botton»), сделанным им в 1959 г. в Калифорнийском технологическом институте на ежегодной встрече Американского физического общества. Ричард Фейман предположил, что возможно механически перемещать одиночные атомы при помощи манипулятора соответствующего размера: если было бы известно точное местонахождение отдельных молекул и атомов вещества, то их можно было бы распределить в заданной последовательности.

Сегодня к нанотехнологиям относят технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом:

- создавать и модифицировать наноматериалы,
- осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба.

Особенность нанотехнологий – междисциплинарность.

Причины развития nanoиндустрии обусловлены:

- стремлением к миниатюризации изделий;
- уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии;
- необходимостью разработки и внедрения материалов с качественно и количественно новыми свойствами;
- развитием новых технологических приемов и методов, базирующихся на принципах самосборки и самоорганизации;
- практическим внедрением современных приборов исследования, диагностики и модификации наноматериалов (сканирующая зондовая микроскопия);



- развитием и внедрением новых технологий, представляющих собой последовательность процессов литографии, технологий получения нанопорошков и т.п.;
- приближением к фундаментальным ограничениям (скорость света, соизмеримость наноструктурных элементов с длиной волны электрона и т.п.).

Результатом внедрения нанотехнологий, по данным Foresight Nanotech Institute, должно быть:

- 1) создание новых экологически чистых источников энергии;
- 2) удовлетворение потребностей в чистой воде и воздухе;
- 3) улучшение здоровья и увеличение продолжительности жизни;
- 4) максимальное увеличение продуктивности сельскохозяйственного производства;
- 5) общедоступность информационных технологий;
- 6) прогресс в освоении космического пространства.

К *наноматериалам* условно относятся дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры и т.п.), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми функциональными и эксплуатационными характеристиками. Для прочностных свойств это будет размер бездефектного кристалла, для магнитных свойств – размер однодоменного кристалла, для электропроводности – длина свободного пробега электронов.

Наноматериалы появились в среде обитания человека раньше, чем сам термин «наноматериалы», и используются уже не только в науке и технике, но и в повседневной жизни (табл. 2.1).

Классификация наноматериалов по размерам (рис. 2.1):

- 0D – квантовые точки (структуры, состоящие из менее чем 10 атомов, все размеры кластера не превышают 100 нм);
- 1D – нити, волокна, вис커еры (один размер превышает 100 нм);
- 2D – пленки, покрытия (двумерное образование с наноразмерной толщиной);
- 3D – объемные материалы (поликристаллы, состоящие из нанозерен).

Таблица 2.1

## Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная среда	Дисперсная фаза		
	Газовая	Жидкая	Твердая
Газовая	–	Аэрозоли, туманы, капли	Аэрогели, аэрозоли, порошки, дымы, пыль
Жидкая	Пены, газовые эмульсии	Эмульсии, кремы	Золи, гели, эмульсии, пасты
Твердая	Твердые пены, фильтры, сорбенты, мембраны	Твердые эмульсии	Твердые золи, сплавы, композиты, покрытия, пленки



Рис. 2.1. Классификация наноматериалов

В настоящее время принято различать *два подхода к созданию наноматериалов*:

- 1) «сверху вниз» – физические методы, измельчение;
- 2) «снизу вверх» – химические методы, синтез.

Измельчение твердых тел производят в высокоэнергетических установках. В установке, представленной на рис. 2.2, порошок диспергируется в плазменной струе на атомарном уровне и кристаллизуется в зоне охлаждения в виде нанодисперсных частиц. В генераторе, приведенном на рис. 2.3, металлическая проволока испаряется при индукционном нагреве, капли диспергируются мощной струей газа и конденсируются в зоне охлаждения.

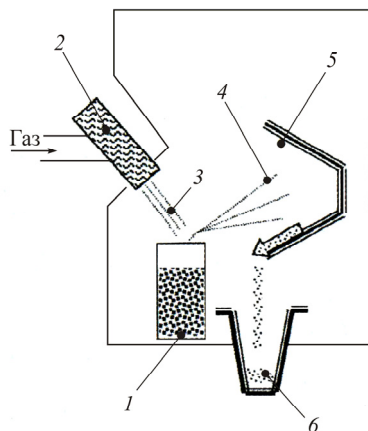


Рис. 2.2. Схема установки для получения нанопорошка методом плазменной струи: 1 – тигель с образцом; 2 – плазмотрон; 3 – плазма; 4 – зона конденсации; 5 – пластинчатые сборники наноматериала с водяным охлаждением; 6 – емкость для сбора продуктов

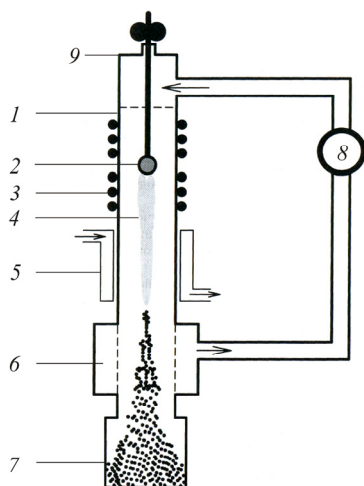


Рис. 2.3. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе: 1 – испаритель; 2 – капля; 3 – индуктор; 4 – аэрозоль; 5 – холодильник; 6 – фильтр; 7 – контейнер; 8 – насос; 9 – механизм подачи проволоки

Свойства наноматериалов отличаются от свойств макросистем, это обусловлено строением наночастицы и ее энергетическим состоянием.

В наноматериалах изменяются свойства:

- *химические*: появление химической активности (например, у золота), увеличение растворимости (например, ацетилацетилата гадолиния в воде в 4 раза);
- *физические* (например, снижение температуры плавления);
- *механические* (например, твердость  $\text{SiO}_2$  увеличивается в 4 раза; прочность нанонитей увеличивается в несколько раз);
- *оптические* (наночастицы могут становиться прозрачными из-за того, что размер световой волны больше размера частицы);
- *электронные* (наночастицы ведут себя, как квантовые точки; переход некоторых металлов в неметаллы (потеря электропроводности) Pb, Ag, Pd, Ni, Cu; появление сверхпроводимости);
- *магнитные* (магнитный момент каждого атома увеличивается при уменьшении размера частицы).

Наночастицы имеют ряд особенностей. Первой *особенностью структуры* наночастиц, полученных любыми методами, является их агрегатирование в объекты микронных размеров (рис. 2.4).

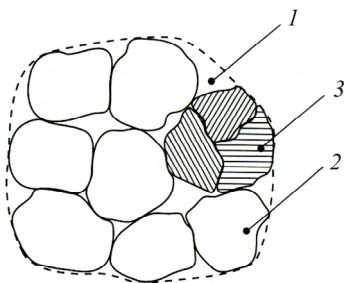


Рис. 2.4. Структура агрегата из наночастиц: 1 – агрегат; 2 – частица; 3 – область когерентного рассеяния

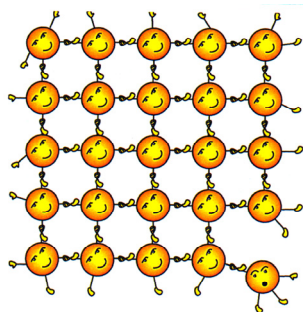


Рис. 2.5. Оборванные связи атомов на поверхности частицы

Доля поверхности в наноматериалах играет значительную роль в формировании их свойств. Склонность к агрегатированию обусловлена большим числом поверхностных атомов с «оборванными» связями (рис. 2.5).

Поверхностная энергия частицы зависит от количества «оборванных» связей атомов (рис. 2.6): чем меньше частица, тем больше доля поверхностных атомов:

$$\gamma = 1/2N_b\epsilon\rho_a,$$

где  $\gamma$  – поверхностная энергия;  $N_b$  – число оборванных связей;  $\epsilon$  – сила связи;  $\rho_a$  – плотность поверхностных атомов.

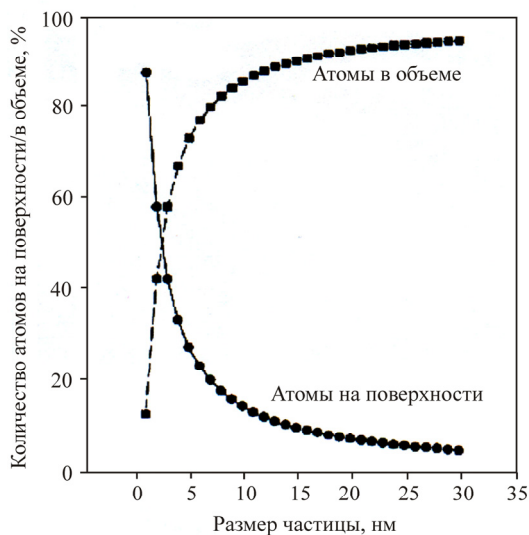


Рис. 2.6. Зависимость количества атомов в объеме частицы и на ее поверхности от размера частицы

С увеличением площади поверхности (уменьшением радиуса частицы) поверхностная энергия возрастает, поэтому наносреды по сравнению с материалами обычными обладают большей энергией на величину  $\sigma dS$ :

$$dU = TdS - pdV + \sigma dS,$$

где  $dU$  – внутренняя энергия;  $T$  – температура;  $dS$  – изменение энтропии;  $p$  – давление;  $dV$  – объем тела;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $dS$  – приращение площади поверхности.

Следствием избытка энергии является то, что наночастицы должны самопроизвольно укрупняться, чтобы уменьшить свою внутреннюю энергию, поэтому они склонны к самоорганизации.

Особенности структуры поверхности наночастиц обуславливают активное взаимодействие между ними. Рассмотрим это взаимодействие на примере живой природы.

Удивительные ящерицы гекконы способны карабкаться по крутым склонам, взбираться по гладкой стене со скоростью 1 м в секунду и даже бегать вверх тормашками по потолку из полированного стекла. Пальцы геккона прилипают практически к любому материалу (металл, древесина, стекло, гранит) при любых условиях (даже под водой или в вакууме), и при этом они никогда не загрязняются, не изнашиваются и не прилипают случайно к ненужным местам. Экстраординарная способность гекконов оставалась загадкой со времен Аристотеля, который наблюдал за ними еще в IV в. до н.э. Секрет прилипания гекконов стал темой для многих научных исследований.

Объяснение этих способностей геккона оказалось настоящим вызовом для ученых, а поиск разгадки занял почти 100 лет. У гекконов нет желез, выделяющих секретцию, так что теория о клейких веществах отпала изначально.

Предлагались несколько объяснений: присасывание, электростатическое притяжение, трение, сцепление между шероховатыми поверхностями.

В конечном итоге ученые открыли, что благодаря близкому контакту щетинок на лапках с поверхностью гекконы используют связи ближнего взаимодействия между молекулами, т.е. они прилипают посредством сил Ван-дер-Ваальса, названных так в честь голландского физика в конце XIX в.

Эта сила действует на очень маленьких расстояниях (между молекулами) и резко уменьшается при увеличении расстояния между поверхностями. Она начинает действовать только тогда, когда поверхности максимально близко приближаются одна к другой. Но чтобы такая слабая сила удерживала геккона на вертикальной стене, необходима огромная площадь близкого контакта между лапкой геккона и поверхностью.

Сложнейшее строение лапок геккона обеспечивает такую возможность (рис. 2.7). Используя электронный микроскоп, ученые изучали геккона Токи (*Gekko gekko*). Они обнаружили, что на его пальцах находятся очень тонкие волоски (щетинки), длиной всего 100 мкм, или 0,1 мм (две толщины человеческого волоса). Они очень плотно размещены – до 14 400 щетинок на 1 мм<sup>2</sup>, или около 1,5 млн на 1 см<sup>2</sup> (рис. 2.7, б).

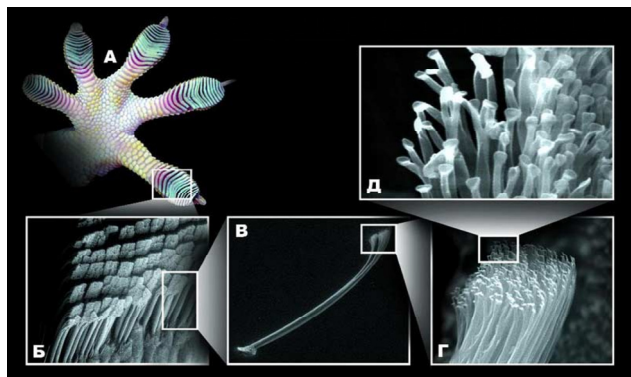


Рис. 2.7. Строение лапок геккона

Каждая щетинка, в свою очередь, на конце расходится в 400–1000 ответвлений (рис. 2.7, в). Каждое ответвление заканчивается на конце треугольной лопаточкой (рис. 2.7, з, д). Эти лопаточки невероятно крохотные и составляют в ширину всего 0,2 мкм, каждая лапка геккона площадью контакта чуть больше 1 см<sup>2</sup> может прикасаться к поверхности двумя миллиардами окончаний. Чтобы разместить такое же количество человеческих волос с плотностью средней шеве-

люры, потребовалась бы площадь целого футбольного поля. Обычная лапка геккона имела бы намного меньшую площадь близкого контакта, лишь в отдельных местах молекулы лапки очень близко приближались бы к поверхности. А особенная лапка геккона, благодаря плотному размещению щетинок и их разделению (на конце) до тысячи разветвлений, имеет в миллионы раз большую площадь близкого контакта, а значит, и силу прилипания (силы Ван-дер-Ваальса). Именно дизайн (геометрия), а не химический состав поверхности, дает возможность геккону удерживаться даже на потолке.

Оказалось, что отдельная щетинка имеет силу притяжения в 10 раз больше, чем ожидалось. Одна щетинка геккона достаточно крепка для удержания целого муравья. Теоретически 6 млн щетинок геккона могут генерировать силу, достаточную для удержания навесу двух человек.

Следствием избыточного запаса энергии является и понижение температуры плавления наночастиц (рис. 2.8). Температура плавления понижается на величину  $\Delta T$

$$\Delta T = T_r - T \sim 1/r,$$

где  $\Delta T$  – понижение температуры плавления наночастиц;  $T_r$  – температура плавления табличная;  $T$  – температура плавления истинная;  $r$  – радиус частицы.

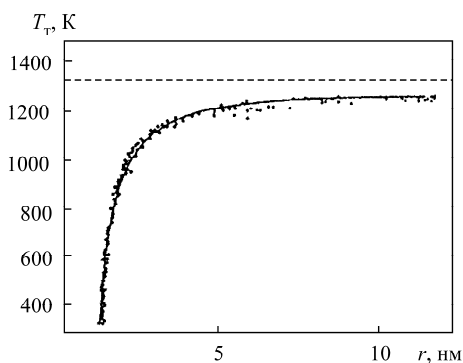


Рис. 2.8. Зависимость температуры плавления частиц золота от их размеров



При плавлении поверхностная энергия вещества уменьшается. При этом высвобождается часть энергии, которая может быть использована на расплавление.

При нагреве наночастицы могут расплавляться за счет собственной энергии.

Формула Томсона имеет вид

$$\Delta T = 2\sigma T_r M / (r\lambda\rho),$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия;  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – плотность вещества;  $\lambda$  – удельная теплота плавления вещества.

*Вторая особенность наночастиц* – в частицах с размером меньше 10 нм электроны ведут себя подобно электронам в изолированном атоме, т.е. как квантовые объекты (рис. 2.9). Такой размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона. Для металлов  $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$  нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов  $\lambda_B \approx 5 \dots 100$  нм. Для любой частицы с малой энергией (скорость частицы  $v$  намного меньше скорости света  $c$ ) длина волны де Бройля

$$\lambda_B = h/mv,$$

где  $m$  и  $v$  – масса и скорость частицы;  $h$  – постоянная Планка.

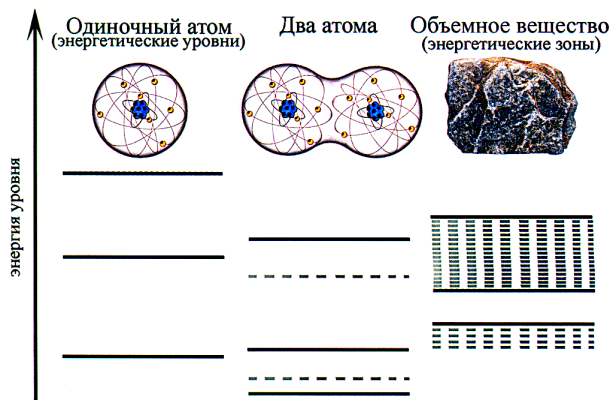


Рис. 2.9. Квантование энергии в частицах

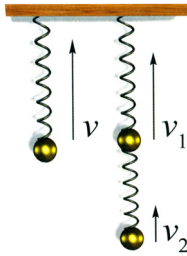


Рис. 2.10. Колебания маятника с одной и двумя частицами

В одиночном атоме наблюдается дискретное распределение энергии по уровням. При увеличении количества атомов в системе энергетические уровни пересекаются и дискретность исчезает.

Иллюстрацией к квантованию энергии может быть такой опыт (рис. 2.10). Один шарик на пружине совершает колебания с определенной частотой, а два – с различными, которые, складываясь, выдают некоторые непостоянные значения.

Квантовые эффекты будут выражаться, в частности, в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например, проводимости или появления стационарных энергетических состояний электронов.

В трехмерном полупроводнике плотность состояний  $N(E)$  является непрерывной функцией. Уменьшение размерности электронного газа приводит к изменению энергетического спектра от непрерывного к дискретному вследствие его расщепления (рис. 2.11).

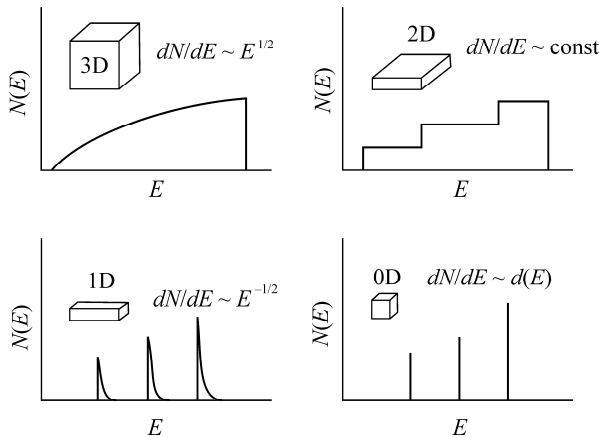


Рис. 2.11. Плотность состояний  $N(E)$  для носителей заряда как функция размерности полупроводника

Квантовая яма представляет собой двумерную структуру, в которой носители заряда ограничены в направлении, перпендикулярном к слоям, и могут свободно двигаться в плоскости слоя. В квантовых проволоках носители заряда ограничены уже в двух направлениях и свободно перемещаются только вдоль оси проволоки. Квантовая точка является нуль-мерной структурой, и в ней носители заряда ограничены уже во всех трех направлениях и обладают полностью дискретным энергетическим спектром.

В полупроводниках энергия межмолекулярных взаимодействий велика, поэтому при описании электронных свойств макроскопический полупроводниковый кристалл можно рассматривать как одну большую молекулу. Электронное возбуждение полупроводниковых кристаллов приводит к образованию слабосвязанной электронно-дырочной пары – экситона. Область делокализации экситона может во много раз превосходить период кристаллической решетки полупроводника. Уменьшение полупроводникового кристалла до размеров, сопоставимых с размерами экситона, влияет на его свойства.

Имеются два фундаментальных фактора, которые обусловлены размером индивидуального кристаллита.

Первым фактором является высокая дисперсность, т.е. большое отношение количества поверхностных атомов к объемным, свойственное наночастицам, поскольку как физические, так и химические свойства полупроводника особенно чувствительны к структуре поверхности.

Второй фактор – действительный размер частицы, который определяет электронные и физические свойства материала.

Таким образом, специфические свойства полупроводниковых наночастиц обусловлены тем, что размер наночастиц сравним как с размерами молекул, так и с боровским радиусом экситонов в макроскопическом кристалле:

$$r_{cx} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon / \mu e^2,$$

где  $\varepsilon$  – сила кулоновского взаимодействия;  $e$  – заряд электрона;  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $\mu$  – приведенная масса экситона,  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$  ( $m_e, m_h$  – эффективные массы электрона и дырки).

Для полупроводников боровский радиус экситона меняется в широких пределах: от 0,7 нм для CuCl до 10 нм для GaAs. Энергия электронного возбуждения изолированной молекулы обычно заметно больше ширины запрещенной зоны в макроскопическом полупроводнике. Отсюда следует, что при переходе от кристалла к молекуле, т.е. при уменьшении частицы должна существовать область размеров, в которой энергия электронного возбуждения плавно меняется от меньшего значения к большему. В наиболее изученном полупроводнике CdS это явление наблюдается для наночастиц с  $d \leq 10$ –12 нм. Влияние размеров наночастиц на оптические спектры обнаружено для многих типов полупроводников.

В макроскопическом кристалле энергия экситона  $E$  состоит из ширины запрещенной зоны  $E_g$  (разности энергий между зоной проводимости и валентной), уменьшенной на энергию связи электрона и дырки  $E_{Ry}$ , и кинетической энергии центра тяжести экситона. Для полупроводниковой наночастицы радиусом  $r$  последнее слагаемое равно  $n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2$ , т.е. обратно пропорционально квадрату радиуса частицы. Более строгий анализ влияния размеров наночастицы на энергию экситона и учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки дают следующее выражение:

$$E = E_g - 0,248E_{Ry} + \left( n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2 \right) - \left( 1,78e^2 / \varepsilon r \right). \quad (2.1)$$

Сумма первого и третьего слагаемых в (2.1) представляет собой эффективную ширину запрещенной зоны. Из (2.1) следует, что уменьшение размера частиц должно сопровождаться ростом эффективной ширины запрещенной зоны. Именно такой эффект отмечен на наночастицах CdTe: при переходе от массивного кристалла к наночастицам диаметром 4 и 2 нм эффективная ширина запрещенной зоны увеличилась с 1,5 до 2,0 и 2,8 эВ соответственно. Рост ширины запрещенной зоны тонкодисперсного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в сравнении с

массивным кристаллом обнаружен при изучении ИК-спектров и флуоресцентных эмиссионных спектров. Таким образом, ширина запрещенной зоны увеличивается, а энергия перехода может быть определена как

$$E \approx 1/r^2,$$

где  $r$  – радиус частицы.

Отсюда видно, что энергия перехода увеличивается с уменьшением размера частицы.

Для наночастиц электрон и дырка находятся ближе друг к другу, чем в макроскопическом материале, и поэтому нельзя пренебрегать кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой, имеющими более высокую кинетическую энергию, чем в макроскопическом материале. На основе приближения эффективной массы показано, что для нанокристаллов (CdS или CdSe) размерная зависимость энергии первого электронного перехода при возбуждении экситона (или сдвиг ширины валентного слоя по отношению к типовому значению для объемного материала) может быть приближенно подсчитана по формуле

$$\Delta E \cong \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_g^*} \right] - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}.$$

Экспериментально квантовые размерные эффекты наблюдаются как смещение к более высокой энергии по величине края зоны (ультрафиолетовое смещение) и проводятся сравнения с типичной величиной, характерной для макрокристаллического материала. Нанокристаллические образцы часто показывают пик(и) в оптическом спектре при комнатной температуре. Мощность осциллятора (прямо пропорциональная коэффициенту поглощения) увеличивается с уменьшением размера частиц, вследствие сильного перекрытия волновых функций носителей зарядов.

Электронные состояния нанокристаллических полупроводников представлены схемой на рис. 2.12. Мы видим, что энергетическая щель – ширина запрещенной зоны расширяется, появляются дис-

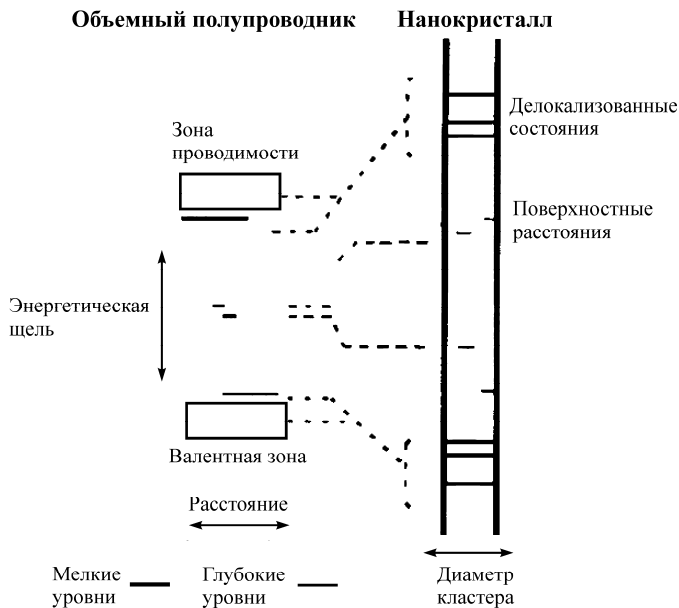


Рис. 2.12. Диаграмма корреляции пространственного электронного состояния для макрокристаллического и нанокристаллического полупроводника

кретные уровни локализованных состояний и возникают поверхностные состояния.

Кроме того, зоны валентности и проводимости состоят из дискретных наборов электронных уровней, и это свойство может рассматриваться как состояние вещества между молекулярным состоянием и состоянием объемного материала.

Таким образом, нанокристаллические полупроводники – это новый тип материалов, отличающихся от массивных полупроводников прежде всего более расширенной энергетической зоной между валентной зоной и зоной проводимости, а также дискретностью уровней как в валентной, так и в проводящей зоне.

Важным является также факт, что чем меньше диаметр частицы, тем больше ширина запрещенной зоны.

Перечисленные характеристики являются основой для использования полупроводниковых частиц в новых технологиях для создания микроэлектронных приборов и устройств.

*Третья особенность* – увеличение скорости переноса вещества и энергии при уменьшении размера частиц. Причину специфики свойств наноматериалов связывают с тем, что при процессах переноса (диффузия, электро- и теплопроводность и т.п.) имеет место некоторая эффективная длина свободного пробега носителей этого переноса  $L_e$ . При переходе к размерам меньше  $L_e$  скорость переноса начинает зависеть от размеров и формы и, как правило, резко возрастает. В качестве  $L_e$  может выступать, например, длина пробега свободного электрона.

Дрейфовая скорость электрона ограничена столкновением электронов с различными препятствиями, от концентрации которых зависит средняя длина свободного пробега электрона между препятствиями. К таким препятствиям относятся дефекты структуры, в том числе атомы и ионы примесей, а также тепловые колебания атомов. Сокращение времени переноса заряда достигается при одновременном увеличении длины свободного пробега электронов и уменьшении размера элементов до длины свободного пробега. В случае, когда размер элемента становится соизмеримым с длиной свободного пробега электрона, электроны движутся в пределах элемента почти беспрепятственно, что позволяет значительно увеличить их дрейфовую скорость. Это рассматривается как проявление одного из наноразмерных эффектов.

*Четвертую особенность* строения наночастиц – уменьшение периода кристаллической решетки при уменьшении размеров частиц – объясняют многими причинами:

1) влияние избыточного лапласовского давления (поверхностного натяжения);

2) изменение симметрии кристаллической решетки (вещества, частицы, состоящие из 100 и более атомов образуют ГЦК решетку, а из менее 100 атомов – икосаэдр);

3) образование вакансий.

Полиморфные превращения в наносистемах также отличаются от превращений в макроматериалах. У поверхностных атомов задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов, находящихся на выступах поверхности, ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки. Другим аспектом является тот факт, что свободная поверхность является местом сосредоточения (стока) кристаллических дефектов. При малых размерах частиц их концентрация заметно возрастает за счет выхода большинства структурных дефектов на поверхность и очистки материала наночастицы от дефектов структуры и химических примесей. Установлено, что процессы деформации и разрушения протекают, в первую очередь, в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет механические свойства (прочность, пластичность).

Например, железо в зависимости от температуры может быть ГЦК или ОЦК, а наночастицы железа 20–40 нм уже при комнатной температуре образуют ГЦК структуру. Объясняется это так: более плотная упаковка атомов в кристаллической решетке несет в себе меньше энергии. Так как ГЦК – более плотная упаковка, а ОЦК – менее плотная, то ГЦК более устойчива к превращениям, следовательно, ОЦК способна превращаться, чтобы образовать более плотную упаковку.



Рис. 2.13. Левая часть изображения покрыта наночастицами и стала невидимой

Оптические свойства наночастиц связаны с размерными эффектами, например, изображение становится прозрачным при уменьшении размеров частиц покрытия ZnO до 20 нм (меньше длины волны видимого света), частицы не являются препятствием для световой волны (рис. 2.13).

*Плазмонный резонанс* – специфическое поглощение света при уменьшении размеров частиц – еще одно проявление специфики оптических свойств наночастиц. Первые квантовые точки – в Древнем



Египте для окрашивания стекла. На рис. 2.14 показано изменение спектра поглощения частиц золота и серебра (от красного до фиолетового слева направо) в зависимости от размеров частиц. Кремлевская звезда при отсутствии подсветки прозрачна (рис. 2.15), но добавки наночастиц в стекло поглощают красный спектр лучей света.

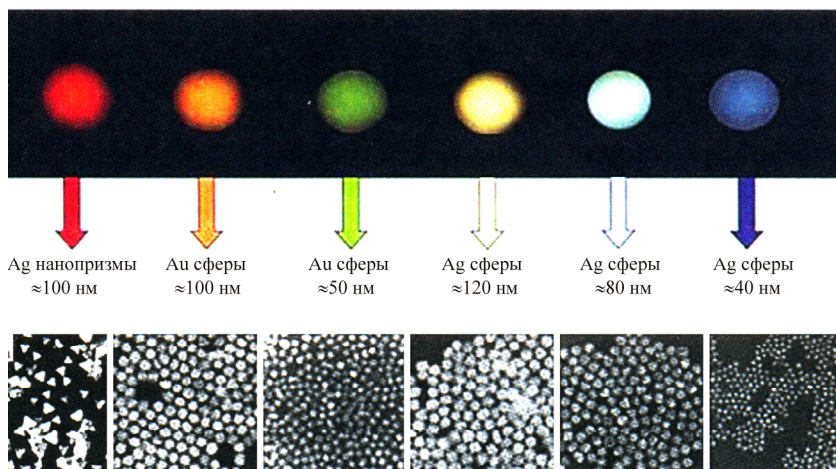


Рис. 2.14. Специфическое поглощение света при уменьшении размеров частиц



Рис. 2.15. Звезда изготовлена по нанотехнологии

*Магнитные свойства наноматериалов* весьма разнообразны, необычны и, зачастую, уникальны. Поэтому внимание к ним исследователей обусловлено значительными перспективами для создания новых высокоэффективных магнитных материалов.

Однодоменность во многом определяет специфические магнитные свойства ферромагнитных наночастиц. При уменьшении размеров материалов такое состояние может оказаться энергетически более выгодным, чем многодоменная структура массивного ферромагнетика.

В основе формирования многодоменной структуры лежит стремление ферромагнитного вещества к минимуму свободной энергии, которая в данном случае пополняется такими составляющими, как обменная, магнитостатическая, магнитострикционная энергии и энергия кристаллографической анизотропии. Уменьшение свободной энергии ферромагнетика достигается за счет того, что спины электронов выстраиваются параллельно, причем, согласно требованию минимума энергии кристаллографической анизотропии, преимущественно в направлении оси «легкого» намагничивания (рис. 2.16, 2.17).

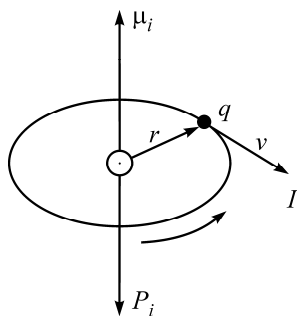


Рис. 2.16. Магнитные и электрические характеристики атома:  $\mu_i$  – магнитный момент электрона;  $q$  – заряд электрона;  $v$  – скорость электрона;  $r$  – радиус орбиты электрона;  $P_i$  – магнитный момент атома;  $I$  – магнитная индукция

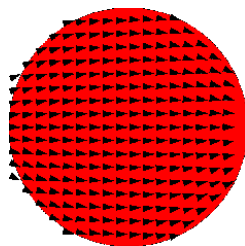


Рис. 2.17. Магнитные моменты наноточки, ориентированные вдоль внешнего магнитного поля (толщина (высота) точки около 20 нм; диаметр 33–65 нм)

С целью замкнуть на себя создаваемые ими же магнитные потоки, в массивном материале образуется множество таких спонтанных намагниченных до насыщения областей (доменов). При этом уменьшается количество магнитных полюсов, что и приводит к снижению магнитостатической энергии. В некоторых случаях следует также учитывать вклад магнитострикционной энергии, обусловленной стремлением доменов изменить свою длину.

При уменьшении размеров ферромагнетика, например при дроблении его на мелкие порошинки, диаметры частиц постепенно становятся соизмеримыми с равновесными размерами домена. Таким образом, в результате измельчения материала наступает такой момент, когда весь объем частицы занимает один домен, т.е. возникает однодоменное состояние.

Переход из многодоменного (рис. 2.18, *a*) в однодоменное состояние (рис. 2.18, *z*) происходит через ряд промежуточных состояний. В первую очередь многодоменная структура теряет поверхностные замыкающие области (рис. 2.18, *б*). После этого образуется состояние с переходной магнитной структурой, когда в частице есть только один основной домен, а вблизи поверхности сохраняются лишь небольшие замыкающие области (рис. 2.18, *в*).

Размер доменов  $d$  в прямоугольных кристаллах толщиной  $l$ , исходя из минимума магнитной энергии, можно оценить из следующего соотношения:

$$d = 3,04 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\gamma l} / I_s,$$

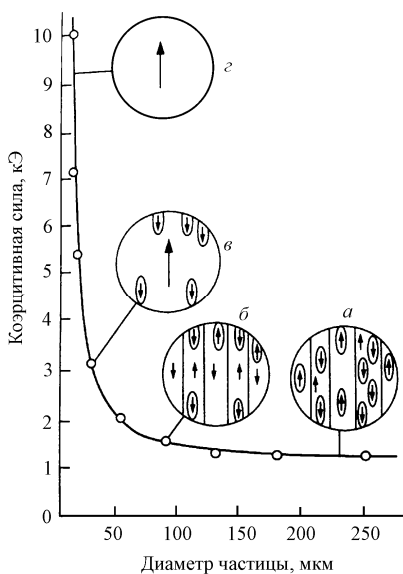


Рис. 2.18. Влияние размерного фактора на магнитные характеристики. Схемы доменных структур: *a* – многодоменная структура; *б* – многодоменная структура без поверхностных замыкающих областей; *в* – переходная структура; *z* – однодоменное состояние

где  $I_s$  – намагниченность насыщения, Тл;  $\gamma$  – энергия доменной стенки, приходящаяся на единицу площади, Дж/м.

Размерную зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  схематично можно представить следующим образом. Вначале с уменьшением диаметра частиц  $H_c$  возрастает (рис. 2.19) и достигает максимума при размерах наноматериала около 10 нм. После этого наблюдается резкое падение значения  $H_c$ , которое стремится к нулю в области суперпарамагнитного состояния. Коэрцитивная сила – такое размагничивающее внешнее магнитное поле напряженностью  $H_c$ , которое необходимо приложить к ферромагнетику, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность или индукцию магнитного поля внутри.

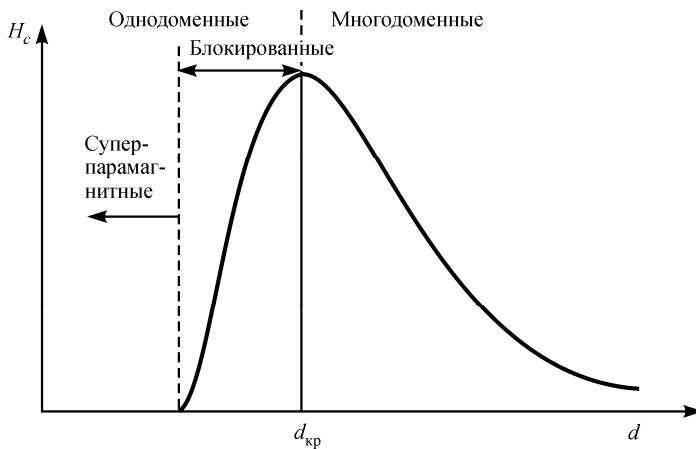


Рис. 2.19. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц

Экстремальный характер размерной зависимости коэрцитивной силы объясняется различной доменной структурой частиц при изменении их диаметра. В области размеров зерен, намного превышающих ширину доменной стенки, при перемагничивании границы структурных единиц являются препятствием для движения доменов. Для этого случая теория предсказывает зависимость  $H_c \sim 1/R$ , что

совпадает с опытными данными для обычных поликристаллических магнитов. Если размер частиц становится соизмерим с доменными областями, наблюдаются максимальные значения  $H_c$ . В том случае, когда размеры частиц много меньше ширины доменной стенки, расчеты дают соотношение  $H_c \sim R^6$ .

Рассмотренная теоретическая зависимость наблюдается в нанопорошках экспериментально. На рис. 2.20 представлены размерные зависимости коэрцитивной силы ансамбля наночастиц железа и кобальта при температурах 4,2 и 300 К. Образцы получены методом конденсации паров металлов в среде инертного газа в парафиновую матрицу. Критические размеры однодоменности, определенные по положению максимума размерных зависимостей  $H_c$ , составляют для Fe и Co 24 и 28 нм, соответственно, что хорошо совпадает с теоретическими оценками. Нанопорошки Fe, Ni и сплава  $Fe_{0,91}Si_{0,09}$  с минимальным размером частиц 8, 12 и 6 нм соответственно были получены размолот в шаровой мельнице. Проведенные измерения показали, что уменьшение размера наночастиц Fe от 80 до 8–10 нм сопровождается увеличением  $H_c$  почти в 3 раза. На размерной зависимости коэрцитивной силы нанопорошка  $H_c$  наблюдается максимум, соответствующий диаметрам 15–35 нм.

Однако при уменьшении размера частиц до 12 нм значение  $H_c$  резко (почти в 5 раз) снижается. Уменьшение размера наночастиц сплава  $Fe_{0,91}Si_{0,09}$  от 40 до 6 нм приводит к увеличению  $H_c$  в 5 раз.

Согласно последнему уравнению, ширина доменов пропорциональна корню из  $l$ . Это означает, что при диспергировании ширина доменов уменьшается медленнее, чем размер частицы  $l$ .

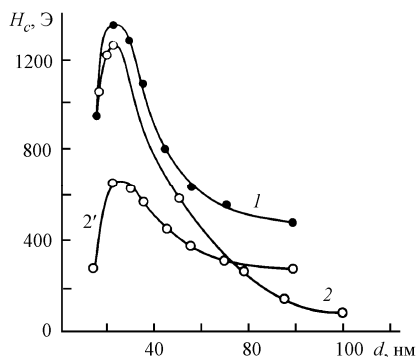


Рис. 2.20. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц: 1 – Fe при 4,2 К; 2 – Co при 4,2 К; 2' – Co при 300 К

В конце концов становится больше диаметра наночастицы и возникает однодоменная структура без доменных стенок.

Изменение ферромагнитных свойств частицы определяют три характерных размера. Прежде всего, это критический радиус однодоменности  $R_0$ . В отсутствие внешнего магнитного поля (ниже данного размера) однородная намагниченность обуславливает меньшую свободную энергию, чем любое другое состояние с каким бы то ни было распределением намагниченности по объему частицы.

Оценим критический радиус однодоменности  $R_0$ . Для определенности предположим, что наночастица имеет сферическую форму. Если при этом она разбита на домены шириной  $d$ , то в грубом приближении

$$R_0^2 = 9\gamma\mu_0 R / (2I_s),$$

где  $R_0$  – критический радиус однодоменности; для железа критический радиус однодоменности 2 нм.

Для изолированных частиц Co, Fe и Ni критические размеры однодоменности составляют 8–18; 7,5–17; 21–40 нм соответственно. При рассмотрении некоторой совокупности наночастиц критический размер однодоменности будет определяться их концентрацией. Тенденция при этом такова, что в ансамбле ферромагнитных частиц критический размер однодоменности повышается.

Радиус абсолютной однодоменности  $R'_0 < R_0$  является второй размерной характеристикой ферромагнитных наночастиц. Ниже этого значения состояние с однородной намагниченностью не может быть разрушено внешним магнитным полем в процессе перемагничивания частицы.

Третьей размерной характеристикой является критический радиус суперпарамагнитного поведения частицы  $a_0$ .

*Суперпарамагнетизм – это особое состояние, которое возникает в малых ферромагнитных частицах при уменьшении их размеров значительно ниже критических.*

Данное явление реализуется в ансамбле ферромагнитных однодоменных частиц, где вследствие тепловых флуктуаций происходит

хаотическое вращение векторов магнитного момента. В результате система ведет себя подобно парамагнетику с тем только отличием, что у ферромагнитных частиц магнитный момент значительно (до 10 раз) больше.

Таким образом, суперпарамагнетизм – это квазипарамагнитное поведение систем, состоящих из совокупности очень мелких ферро- и ферримагнитных частиц.

Возникновение суперпарамагнетизма реализуется в наноматериалах следующим образом. В крупных частицах вектор магнитного момента частицы  $M$  ориентируется вдоль направления легчайшего намагничивания, определяемого суммарной магнитной анизотропией. Чтобы повернуть вектор магнитного момента из этого направления, необходимо преодолеть энергетический барьер, пропорциональный энергии анизотропии  $K_{\text{эф}}V$ , где  $K_{\text{эф}}$  – константа суммарной анизотропии,  $V$  – объем частицы. Когда средняя тепловая энергия  $k_{\text{B}}T$  делается сравнимой или больше энергии анизотропии ( $k_{\text{B}}T > k_{\text{B}}T > K_{\text{эф}}V$ ), становится вероятным поворот магнитного момента за счет тепловых флуктуаций. Например, в типичных ферро- и ферримагнитных веществах  $K_{\text{эф}} \approx 10^2 \dots 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>, поэтому при  $T = 100$  К тепловые флуктуации становятся заметными в частицах, объем которых меньше  $10^{-24}$ – $10^{-27}$  м<sup>3</sup>, что соответствует линейным размерам 1–10 нм. Другими словами, поведение совокупности наночастиц по отношению к воздействию температуры подобно парамагнитному газу молекул. Только в газе в результате тепловых флуктуаций изменяются ориентации самих молекул вместе с их магнитными моментами, а однодоменные частицы остаются неподвижными, меняется лишь ориентация их магнитного момента. Но качественно воздействие температуры оказывается в обоих случаях одинаковым.

Из сказанного ясно, что ансамбль частиц теряет ферромагнитные свойства по мере перехода в суперпарамагнитное состояние. Петля гистерезиса при этом вырождается в кривую намагниченности, что означает, в свою очередь, равенство нулю коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Суперпарамагнетизм

экспериментально наблюдался в системах металлических частиц Fe, Co, Ni.

На рис. 2.21 схематично показано распределение намагниченности в наночастице Co, полученное методом интерференционной электронной микроскопии, которое выглядит следующим образом: линии намагниченности не замкнуты, и магнитный поток выходит за пределы частицы.

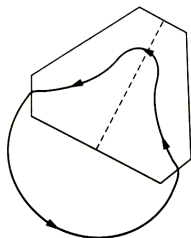


Рис. 2.21. Распределение намагниченности в частице кобальта

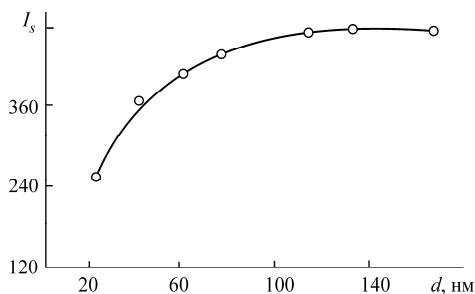


Рис. 2.22. Размерная зависимость намагниченности насыщения никеля при 4,2 К

На рис. 2.22 представлена типичная размерная зависимость намагниченности насыщения  $I_s$ , по которой видно, что намагниченность насыщения нанопорошка никеля понижается при уменьшении размера частиц от 140 до 20 нм почти в 2 раза.  $I_s$  нанопорошка кобальта имеет аналогичный вид. Намагниченность насыщения сферических частиц железа была меньше, чем у крупнокристаллического материала, даже при их размере около 100 нм. При уменьшении диаметра частиц намагниченность насыщения сначала уменьшалась, а начиная с 35 нм, оставалась постоянной. Аналогичные зависимости получены для сплава железа (рис. 2.23).

Исследования наноструктурированного никеля со средним размером зерна 70–100 нм показали, что его намагниченность насыщения примерно на 10 % меньше, чем у крупнозернистого Ni. Аналогичный результат наблюдался в субмикрокристаллическом никеле, полученном деформационно-термической обработкой.



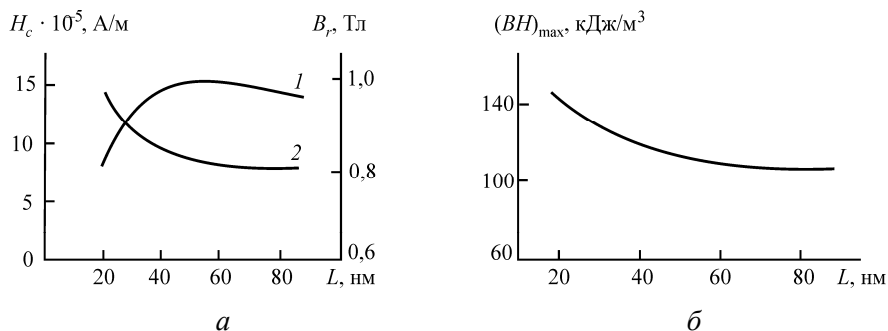


Рис. 2.23. Влияние размера зерна сплава  $\text{Fe}_{79,6}\text{Nd}_{13,2}\text{B}_{6,0}\text{Si}_{1,2}$ :  $a$  – на коэрцитивную силу  $H_c$  (1) и остаточную индукцию  $B_r$  (2);  $b$  – на максимальную магнитную энергию  $(BH)_{\text{max}}$

На настоящий момент нет единого мнения о причинах изменения намагниченности насыщения в наноматериалах. Можно предположить одно из возможных объяснений этому факту. С уменьшением размеров частиц все более значительная доля спинов атомов, прилегающих к поверхности, имеет устойчивое направление, не совпадающее с направлением, вдоль которого выстроены спины атомов в объеме частицы. Как результат, в ферромагнитных нанопорошках возникают две спиновые подсистемы. Одна из них, в объеме, коллинеарна, а вторая, в приповерхностном слое, имеет составляющую намагниченности, перпендикулярную первой. Со взаимодействием двух рядов расположенных частиц связано еще одно возможное объяснение размерной зависимости намагниченности насыщения. Взаимодействие близко расположенных частиц имеет ферромагнитный характер, если их магнитные моменты выстроены в одну сторону. Еще более энергетически выгодным является антиферромагнитное состояние, когда магнитные моменты частиц выстроены навстречу. Такие пары могут не давать вклада в намагниченность образца. Для того, чтобы разорвать их, нужны большие поля.

Влияние размера частицы на магнитные характеристики показано в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Характер изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров образца от макроскопического до атомного

Название объекта	Характерный размер	Специфические магнитные свойства
Макроскопический (объемный) образец	$> 1$ мкм	Спонтанная намагниченность ниже $T_c$ . Возникновение ненулевого магнитного момента образца подавляется в результате образования доменной структуры
Микроскопический образец	50–1000 нм	Магнитные характеристики сильно зависят от предыстории образца, способа его приготовления и обработки
Однодоменные магнитные частицы (малые магнитные частицы) в диамагнитной матрице	1–30 нм	Наличие температуры блокировки $T_b < T_c$ , ниже которой магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, а ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше $T_b$ частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_b < T < T_c$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнитным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле
Отдельный атом (ион)	0,2 нм	«Обычные» парамагнитные свойства

*Примечание.* Для изолированных наночастиц с размерами 1–30 нм помимо температур Кюри и Нееля на шкале температур существует характерная точка – температура «блокировки»  $T_b < T_c (T_n)$ .

## 2.2. Методы исследования наноматериалов

Основные методы можно разделить на 3 группы:

1. Оптические и нелинейно-оптические методы исследования и диагностики.
2. Нанодиагностика и локальный анализ с помощью электронных и ионных пучков.
3. Сканирующая зондовая микроскопия и спектроскопия.

### 2.2.1. Оптические и нелинейно-оптические методы (от миллиметра до нанометра)

В линейной оптике в волновой зоне отраженный свет содержит информацию от слоя толщиной порядка длины световой волны – 1000 нм, включая поверхностные слои – 1 нм. Поэтому вклад сигнала от поверхности и поверхностных наноструктур мал на фоне отраженного света. К сведению, разрешающая способность глаза  $10^{-4}$  м, лупы –  $10^{-5}$  м, оптического микроскопа –  $10^{-7}$  м, сканирующего микроскопа ближнего поля –  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  м.

Одной из важных характеристик методов является локальность. *Локальность метода* – размер области изучаемого объекта, с которой регистрируется сигнал, характеризующий измеряемые параметры объекта. Различают продольную и поперечную локальность (рис. 2.24).

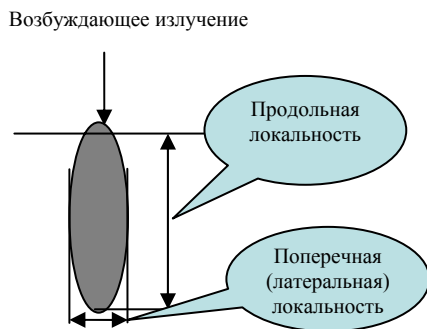


Рис. 2.24. Локальность метода

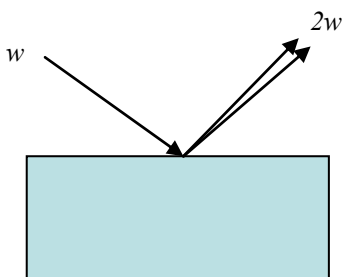


Рис. 2.25. Схема исследования нелинейно-оптическим методом

При нелинейно-оптическом отражении свет может содержать информацию в основном от поверхностного слоя. Метод основан на нелинейно-оптическом отражении света с удвоением оптической частоты. Формирование второй гармоники света на поверхности связано с симметричными правилами запрета для процессов генерации второй гармоники в объеме centrosymmetric сред (рис. 2.25).

Особенности нелинейно-оптического метода:

- дистанционность – возбуждение лазерным пучком;
- нелокальность – латеральное разрешение, определяется шириной падающего пучка оптического излучения.

Области применения метода: исследование, диагностика, картирование поверхности наноматериалов и фотонных кристаллов.

### 2.2.2. Использование электронных пучков для диагностики и микроанализа

В зависимости от вида взаимодействия электронов с исследуемым веществом выделяют несколько методов, основанных на использовании электронных пучков (рис. 2.26).

Электронная спектроскопия – совокупность методов анализа свойств вещества по энергетическим спектрам, угловым распределениям, спиновой поляризации и другим характеристикам электронов, эмитируемых веществом под влиянием каких-либо внешних воздействий (электронных, ионных и других зондов). Методы электронной спектроскопии позволяют изучать элементный состав образца, структуру, электронное строение, тепловые колебания атомов и молекул веществ в твердой, жидкой и газовой фазе, а также получать другую информацию на микроскопическом уровне. Для твердого тела

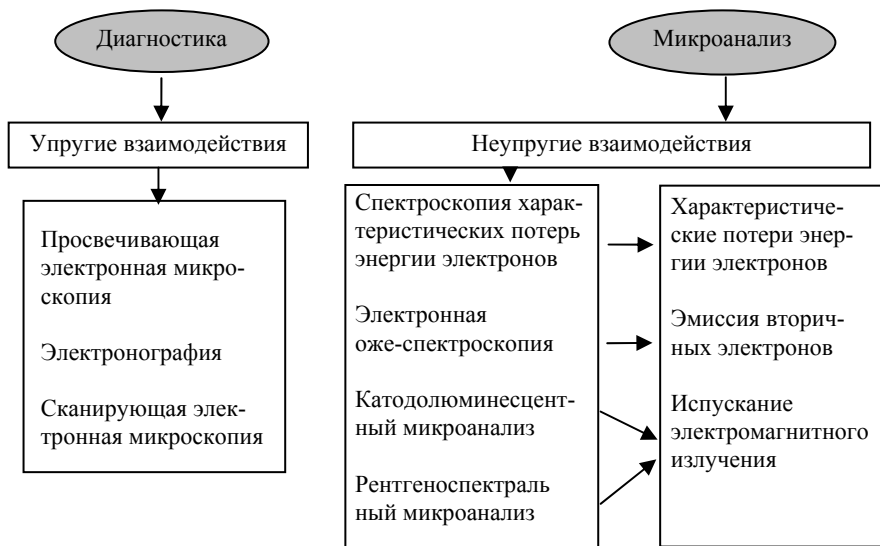


Рис. 2.26. Классификация методов диагностики и микроанализа, основанных на использовании электронных пучков

и жидкости информация может относиться как к поверхности и приповерхностной области, так и к объему. В зависимости от природы зонда различают: фотоэлектронную спектроскопию, в которой для выбивания из вещества электронов используют излучение от красного до рентгеновского диапазона; ионно-электронную спектроскопию, в которой изучаемый объект бомбардируют ионами различной энергии; вторично-электронную спектроскопию (ВЭС), основанную на изучении рассеяния в веществе потоков ускоренных электронов, и т.д.

Помимо фотоэлектронной спектроскопии, наиболее результативны методы ВЭС. В них информацию получают, регистрируя и анализируя изменения, претерпеваемые первичными электронами вследствие определенных элементарных актов взаимодействия их с изучаемым объектом (спектроскопия отраженных электронов). Носителями информации являются также вторичные электроны, возникающие в результате генерации их воздействующим агентом или при

релаксации создаваемого им возбуждения в веществе (спектроскопия истинно-вторичных электронов). Имеются также методики, в которых обе группы электронов исследуются совместно. Так как отражение электронов может быть упругим, квазиупругим и неупругим, различают несколько методов регистрации отраженных частиц.

В спектроскопии упругорассеянных электронов (УРЭ) изучают угловые распределения частиц. В этих распределениях содержится в основном информация о структуре исследуемых объектов, так как распределения формируются в результате когерентного сложения волн, упруго рассеиваемых атомами вещества, и результат сложения – дифракция электронов – чувствителен к пространственному расположению атомов. Для объекта с кристаллической структурой распределения УРЭ представляют собой совокупность резких максимумов. Для газа или пара на более или менее равномерном фоне появляются относительно плавные максимумы и минимумы, связанные с особенностями дифференцированных сечений упругого рассеяния электронов на отдельных атомах. Эти максимумы являются источником сведений об особенностях рассеивающих частиц. Для аморфных тел и жидкостей появление сглаженных максимумов или минимумов может быть связано и с ближним порядком расположения в них атомов, который при определенных условиях также можно исследовать. Детальный анализ структуры линий УРЭ в области энергии 10–20 кэВ может применяться для количественного элементного анализа приповерхностной области образца.

**Методы упругорассеянных электронов.** *Просвечивающая электронная микроскопия.* Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) позволяет получать в проходящих электронных лучах изображение исследуемого объекта. Электроны, прошедшие через образец (3) толщиной не более 1 мкм (рис. 2.27), проходя через систему линз (2, 4, 7), формируют изображение или дифракционную картину (электронограмму) (6), которая регистрируется на фотопленке.

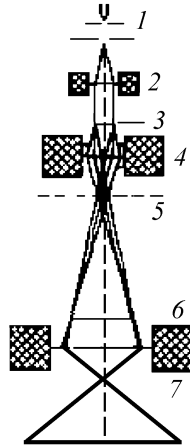


Рис. 2.27. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа: 1 – источник излучения; 2 – конденсор; 3 – объект; 4 – объектив; 5 – первичное промежуточное изображение; 6 – вторичное промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

*Электроннография.* С помощью ПЭМ можно получать электронограммы (рис. 2.28). Электронография – дифракционный метод изучения структуры вещества, основанный на анализе рассеяния веществом ускоренных электронов. Электронография используется при анализе рассеяния образцом ускоренных электронов.

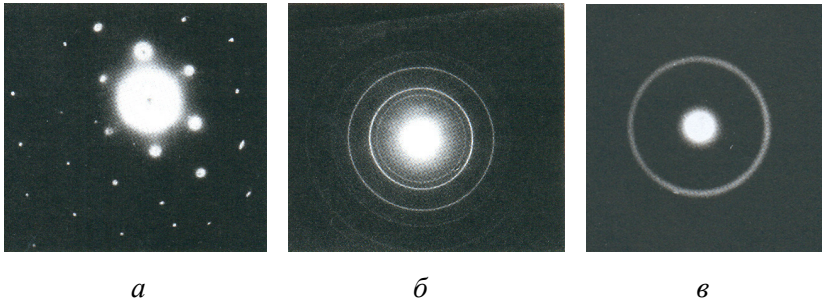


Рис. 2.28. Электронограммы монокристалла (а), поликристалла (б), аморфного вещества (в)

*Сканирующая электронная микроскопия.* Тонкий электронный зонд (электронный пучок) направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом

возникают низкоэнергетичные вторичные электроны, которые отбираются детектором вторичных электронов. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, можно получить карту рельефа проанализированной зоны. Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, сокращенного электронными линзами, играющими ту же роль по отношению к электронному пучку, что и фотонные линзы в оптическом микроскопе к световому потоку. Катушки, расположенные согласно двум взаимно перпендикулярным направлениям ( $x$ ,  $y$ ), перпендикулярным направлению пучка ( $z$ ) и контролируемые синхронизированными токами, позволяют подвергнуть зонд сканированию подобно сканированию электронного пучка в электронно-лучевой трубке телевизора. Электронные линзы (обычно тороидальные магнитные) и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной. В современных растровых электронных микроскопах (РЭМ) изображение регистрируется исключительно в цифровой форме, но первые РЭМы появились в начале 1960-х гг. задолго до распространения цифровой техники, и поэтому изображение формировалось способом синхронизации разверток электронного пучка в кинескопе с электронным пучком в РЭМ и регулировки интенсивности трубки вторичным сигналом. Изображение образца тогда появлялось на фосфоресцирующем экране кинескопа и могло быть зарегистрировано на фото пленке.

***Методы, основанные на неупругих взаимодействиях.*** Квазиупругоотраженные электроны исследует спектроскопия потерь энергии электронов высокого разрешения. Информацию об объекте в этом случае получают, исследуя структуру энергетического спектра вблизи пика УРЭ в диапазоне потерь энергии от единиц до сотен миллиэлектронвольт, где регистрируемые потери обусловлены возбуждением фононов, колебательных и вращательных мод атомов,



молекул вещества и адсорбированных атомных частиц, плазменных колебаний свободных носителей в полупроводниках и др. Данным методом можно исследовать дисперсию поверхностных фононов, адсорбционно-десорбционные процессы и реакции на поверхности, механические напряжения, возникающие в приповерхностном слое твердого тела при нанесении различных покрытий, межфазовые границы в полупроводниковых структурах, включая сверхрешетки, и др.

Анализ энергетических спектров неупругорассеянных электронов составляет основу спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, исследующей коллективные (плазменные) и одночастичные возбуждения валентных электронов с энергией до 50 эВ, и ионизационной спектроскопии, изучающей возбуждение и ионизацию электронов внутренних оболочек атомов (электронов острова) в диапазоне потерь энергии 50–5000 эВ. В зависимости от используемой энергии первичных электронов в электронной спектроскопии (и в дифракции электронов) различают два случая. Если энергия лежит в интервале от десятков до  $\approx 100$  кэВ, то регистрируются либо электроны, прошедшие сквозь тонкий слой вещества, когда получаемая информация характеризует его объемные свойства, либо электроны, отраженные от поверхности под скользящими углами. Обычно при этом аппаратуру совмещают в одном приборе с электронным микроскопом. В области низких и средних значений энергии (не превосходящих нескольких килоэлектронвольт) используется геометрия эксперимента на отражение. В этом случае получают информацию о структуре и свойствах приповерхностного слоя, толщина которого примерно равна длине свободного (по отношению к неупругому взаимодействию) пробега электрона. При энергии электронов  $\approx 50$ –100 эВ, когда пробег электрона составляет несколько моноатомных слоев, достигается наибольшая чувствительность метода к свойствам поверхности. При большей и меньшей энергии глубина зондирования возрастает.

Определение элементного состава методом ионизационной спектроскопии основано на измерении энергий связи электронов острова. Одно из новых направлений ионизационной спектроскопии –

анализ протяженной тонкой структуры спектра, проявляющейся в виде осцилляции за порогом ионизации и охватывающей область энергий до сотен электронвольт. Природа этих осцилляций связана с интерференцией волны де Бройля выбитого из атома электрона и волн, рассеянных атомами ближайших координационных сфер данного атома в направлении «назад». Фурье-анализ образующейся тонкой структуры энергетического спектра электронов позволяет с высокой точностью определять радиусы координационных сфер. Тонкая структура в спектре, прилегающая к порогу ионизации основных уровней, служит источником информации о плотности незанятых электронных состояний выше уровня Ферми.

На возбуждении и регистрации истинно-вторичных электронов основан только один метод – электронная *ожже-спектроскопия*. Совместная регистрация отраженных первичных и возбужденных вторичных электронов производится, в частности, в различных пороговых методиках электронной спектроскопии, которые изучают особенности спектров в области порогов возбуждения электронов остова, структуру зависимостей разных коэффициентов вторичной электронной эмиссии от энергии первичных частиц и других ее характеристик. Другой пример методики смешанного типа – *спектроскопия медленных вторичных электронов*, которые образуются в мишени в результате торможения первичных электронов с образованием множества каскадов вторичных частиц. Исследование угловых распределений медленных вторичных электронов разной энергии позволяет, например, получать сведения о зонной структуре твердого тела над уровнем Ферми.

Важную дополнительную информацию о свойствах твердого тела дает спектроскопия спин-поляризованных электронов. Измеряя спиновые состояния рассеянных электронов, изучают явления, обусловленные спин-орбитальным и обменным взаимодействиями, в частности магнетизм поверхностных слоев вещества.

Наиболее эффективны исследования, проводимые одновременно несколькими методами в одинаковых экспериментальных условиях, они позволяют получать комплексную информацию об объекте.

При этом для решения каждой конкретной задачи подбирается определенное сочетание методов электронной спектроскопии и методов, не относящихся к ней.

Экспериментальное воплощение методов электронной спектроскопии сводится к измерению энергетических спектров электронов, эмиттируемых изучаемым объектом под действием зонда под разными углами. Спектры возбуждаются и регистрируются с помощью специально разрабатываемых электронных спектрометров. Все типы электронных спектрометров содержат сверхвысоковакуумную камеру, снабженную системой откачки, в которую помещают исследуемый образец, источник возбуждающего излучения, энергоанализатор, а также регистрирующую аппаратуру. Для изменения угла регистрации электронов в спектрометрах с угловым разрешением и для варьирования угла падения первичных частиц образец, зонд (например, электронную пушку) и энергоанализатор (или часть этих узлов) монтируют на специальных манипуляторах, обеспечивающих их подвижность в камере. В зависимости от особенностей изучаемого объекта и поставленной задачи спектрометр может иметь шлюзовые устройства для ввода образцов в камеру, дополнительную камеру для их обработки, системы нанесения адсорбатов на поверхность и др.

*Нанотомография в отраженных электронах (неразрушающая подповерхностная).* Суть метода – ускорение до больших энергий электронов, сфокусированных в зонд. Электроны, отразившиеся на определенной глубине под поверхностью, обладают соответствующей энергией, которая обратно пропорциональна глубине отражаемого слоя. Чем глубже залегает микронеоднородность в трехмерной структуре, тем больший путь проходит электрон и, соответственно, теряет большую энергию. Детектирование электронов с определенной энергией позволяет визуализировать слои образца на установленной глубине (рис. 2.29). Для анализа электронов используют оригинальный спектрометр с тороидальными электродами. Глубина зондирования – 1–3000 нм. Измеряемые параметры под поверхностью: по высоте – 1 нм, по горизонтали – 30 нм.

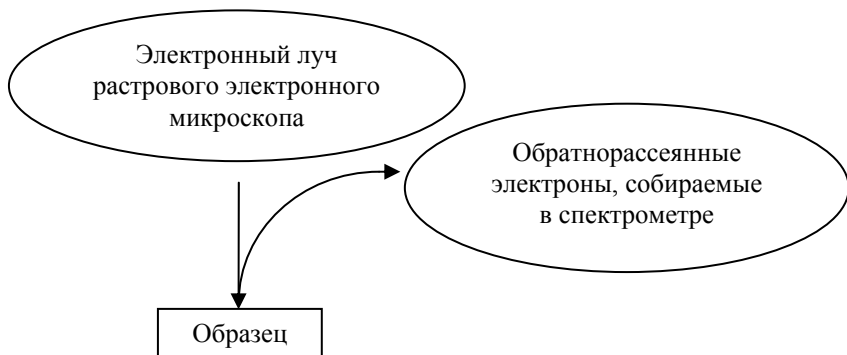


Рис. 2.29. Принцип нанотографии

**Использование ионных пучков.** Методы исследования материалов с помощью ионных пучков основаны на различных эффектах от взаимодействия пучка ионов с образцом материала (рис. 2.30).

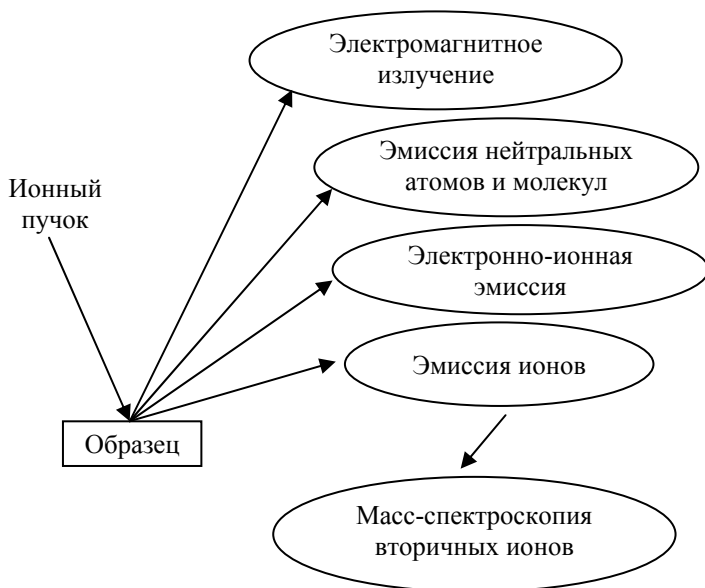


Рис. 2.30. Взаимодействие ионных пучков с твердым веществом

*Ионная эмиссия* – испускание положительных и отрицательных ионов поверхностью твердого тела или жидкости (эмиттер) в вакуум или газообразную среду. Ион, чтобы покинуть поверхность, должен обладать достаточно большой энергией для преодоления сил, удерживающих его на поверхности. Эта энергия может быть получена ионом при нагревании (термоионная эмиссия), при бомбардировке эмиттера (называется в этом случае мишенью) пучком ионов (ионно-ионная эмиссия), электронами (электронно-ионная эмиссия) и фотонами (фотодесорбция). Во всех случаях ионная эмиссия может иметь место как эмиссия частиц самого эмиттера, так и примесных частиц, неизбежных в реальных материалах.

*Электронно-ионная эмиссия.* Электрон при ударе о поверхность затрачивает часть кинетической энергии на разрыв связи частицы эмиттера с поверхностью. При этом частица может покинуть поверхность в виде иона. Электронно-ионная эмиссия находит применение для изучения состояния адсорбированных частиц.

При движении некоторые ионы и электроны, сталкиваясь между собой, нейтрализуются и образуют нейтральные атомы и молекулы. Процесс образования нейтральных атомов и молекул называется *рекомбинацией*. При рекомбинации образуется энергия в форме электромагнитных излучений.

*Масс-спектрокопия вторичных ионов (разрушающий метод, послыйное определение элементного состава).* При бомбардировке поверхности ионами высокой энергии происходит выбивание из поверхности составляющих ее атомов или кластеров, в том числе и в заряженном состоянии. Исследуя распределение вылетающих ионов по массе, можно изучать состав поверхности. Этот метод получил название вторичной ионной масс-спектрокопии (ВИМС). В качестве первичных обычно используются ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$  с энергией от 1 до 30 кэВ. Во вторичном пучке атомы с низким потенциалом ионизации чаще присутствуют в виде положительных ионов, а атомы с большим сродством к электрону – в виде отрицательных ионов.

Различают два вида метода – статический и динамический. В статическом методе плотность тока первичных ионов составляет

$10^{-10}$ – $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. В таком режиме изучается непосредственно состав поверхности. В динамическом методе ВИМС плотность тока первичного пучка ионов существенно выше:  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. При таких токах скорость распыления поверхности достаточно велика и изучается распределение атомов различного сорта по глубине. Разрешение – по глубине 1 нм.

### 2.2.3. Сканирующая электронная микроскопия

Началом истории развития сканирующей зондовой микроскопии можно считать 1959 г.: Р. Фейнман прочел лекцию, в которой впервые употребил термин «нанотехнология». Также тогда было принято, что 1 атом – носитель единичной информации.

1966 г. – создана первая модель туннельного профилометра (R.Young).

1982 г. – создан сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) (G. Binning, Y. Roher).

1986 г. – создан атомно-силовой микроскоп (АСМ) (G. Binning, C. Quate, Y. Roher).

1986 г. – вручена Нобелевская премия по физике за создание СТМ (G. Binning, Y. Roher).

1987 г. – начато массовое производство СЗМ.

#### ***Основные методы СЗМ и спектроскопии:***

- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия;
- сканирующая силовая микроскопия (АСМ, магнитная силовая микроскопия МСМ, электросиловая микроскопия ЭСМ и др.);
- сканирующая оптическая микроскопия и поляриметрия ближнего поля;
- другие (регистрация температуры, тока).

Принцип сканирующей микроскопии показан на рис. 2.31. Информацию о веществе (химический состав, рельеф поверхности, элементный состав, локальный химсостав) получают в зависимости от эффекта от взаимодействия вещества и пучка электронов.

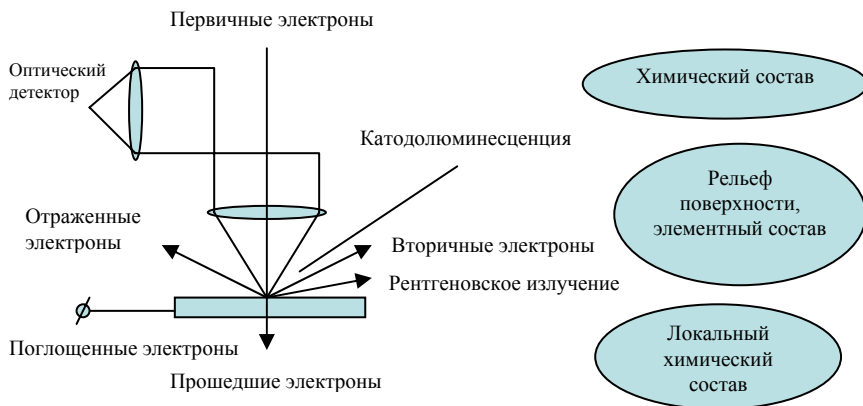


Рис. 2.31. Схема регистрации информации в СЗМ

**Принцип работы СТМ.** Туннельный эффект – возможность преодоления частицей энергетического барьера даже в том случае, когда ее энергия много меньше высоты самого барьера. В СТМ пьезодвигатели с высокой точностью (до  $0,1 \text{ \AA}$ ) приближают атомно-острую металлическую иглу к поверхности образца (образец электропроводен). Между иглой и поверхностью прикладывается напряжение  $0,1\text{--}1 \text{ В}$ . На расстоянии  $10 \text{ \AA}$  между атомами иглы и образца начинает протекать туннельный ток (рис. 2.32).

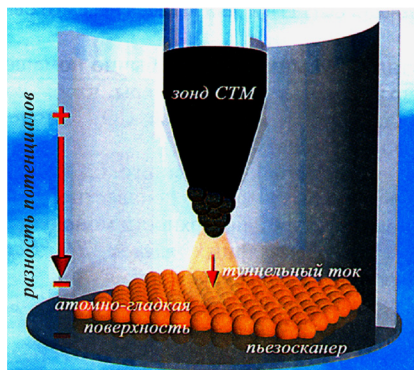


Рис. 2.32. Схема работы СТМ

Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина зависит от расстояния между иглой и поверхностью. Изменение рельефа поверхности приводит к изменению туннельного тока.

Для устранения возможного контакта иглы с поверхностью используют систему обратной связи. С помощью СТМ, сканируя поверхность, можно получить информацию:

- о распределении атомного потенциала,
  - о расположении атомов в структуре с атомным разрешением.
- Исследования проводятся в сверхвысоком вакууме.

Различают 2 режима: постоянной высоты (эффективно для исследования атомарно-гладких поверхностей) и постоянного тока (рис. 2.33).

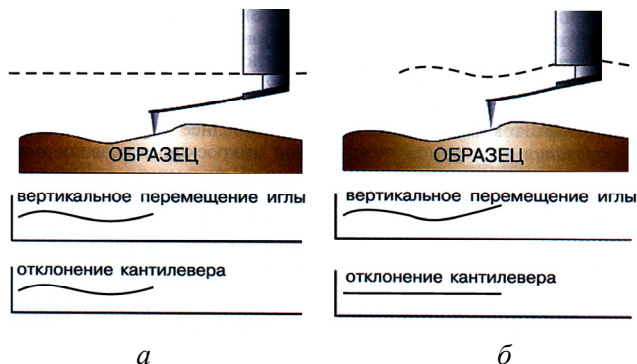


Рис. 2.33. Режимы работы СТМ: *а* – постоянной высоты; *б* – постоянного тока

**Принцип работы АСМ.** При подводе зонда к образцу и возникновении отталкивающего взаимодействия кантилевер изгибается до тех пор, пока давление со стороны зонда не окажется больше предела упругой деформации материала образца или зонда (рис. 2.34). Перемещаясь в плоскости образца над поверхностью, кантилевер изгибается, отслеживая ее рельеф. При сканировании образца в контактном режиме его поверхность частично повреждается, и разрешение метода оказывается достаточно низким. Разработаны методы полуконтактного и бесконтактного сканирования, в которых регистрация отклонения кантилевера основана на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча или пьезоэлектрических датчиков. Угол изгиба кантилевера регистрируется с помощью лазера, луч которого отражается от внешней стороны кантилевера и падает на фотодиодный секторный датчик (детектор).



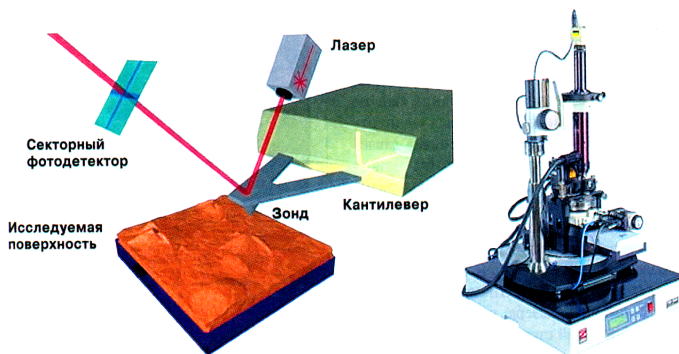


Рис. 2.34. Схема работы АСМ

Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет системой нанопозиционирования. Кроме этого, методом контактного АСМ можно регистрировать силы трения, адгезионные силы, электростатическое или магнитное взаимодействие с образцом. Для этого используют специальные кантилеверы с магнитными или проводящими покрытиями.

### 2.3. Достижения, проблемы и перспективы нанотехнологии

Развитие нанотехнологий призвано ускорить НТП и улучшить качество жизни. Однако остается много неизвестного в наномире и его взаимодействии с человечеством. Этой проблемой озадачился Эрик Дрекслер. В книге «Машины созидания» (Engine of creation, 1986) он первым обратил внимание на то, что создание машин нового типа, представляющих угрозу цивилизации – мощная система нанопроизводства, основанная на крошечных роботах-сборщиках, способных укладывать в нужные места отдельные молекулы, обладающие быстрым самовоспроизводством, роботы переработают для своего воспроизводства всю доступную им материю в «серую слизь» (grey goo) по сценарию развитию событий в известных кинолентах о терминаторе.

Размышления об этом актуальном вопросе через несколько лет привели к более оптимистичным прогнозам (Дрекслер Э., Феникс К., Nanotechnology. 2004. Vol. 5, № 8), где было показано, что «безопасные руки-манипуляторы будут так же безопасны, как вывернутая из патрона электролампочка». Другой известный ученый Ричард Смоли в декабре 2003 г. в работе «Cenical and engineering news» рассчитал, что «если бы возможность саморазмножения роботов существовала, то потребовалось бы 20 млн лет, чтобы накопить одну унцию саморазмножения, и огромные энергетические затраты».

*Достижения нанотехнологий настоящего периода* (по данным Materials Today (J. Wood)).

На первом месте – *«Международная маршрутная карта для полупроводников»* (International Technology Roadmap for Semiconductors – ITRS), не научное открытие, а собственно документ (аналитический обзор), составленный большой международной группой экспертов.

Второе место – *сканирующая туннельная микроскопия* – не вызывает никакого удивления, ведь именно это изобретение (1981 г.) послужило толчком к nanoисследованиям и нанотехнологиям.

Третье место – *эффект гигантского магнитосопротивления* в многослойных структурах из магнитных и немагнитных материалов (1988 г.), на его основе созданы считывающие головки для жестких дисков, которыми сегодня оснащены все персональные компьютеры.

Четвертое место – *полупроводниковые лазеры и светодиоды* на GaAs (первая разработка датируется 1962 г.), основные компоненты телекоммуникационных систем, CD- и DVD-плееров, лазерных принтеров.

Пятое место – снова не научное открытие, а к грамотно организованное в 2000 г. мероприятие по продвижению массивованных перспективных научных исследований – так называемая *«Национальная нанотехнологическая инициатива» США*.

Шестое место – *пластмассы, армированные углеродными волокнами*. Композитные материалы – легкие и прочные – преобразовали многие отрасли: авиастроение, космические технологии, транспорт, упаковочные материалы, спортивное снаряжение.

Седьмое место – *материалы для литиевых ионных батареек*. Трудно себе представить, что еще недавно мы обходились без лаптопов и мобильных телефонов. Эта «мобильная революция» была бы невозможна без перехода от перезаряжаемых батареек, использующих водные электролиты, к более энергоемким литиевым ионным батарейкам (катод –  $\text{LiCoO}_2$  или  $\text{LiFeO}_4$ , анод – углеродный).

Восьмое место – *углеродные нанотрубки* (1991 г.), их открытию предшествовало не менее сенсационное открытие в 1985 г. фуллеренов  $\text{C}_{60}$ . Сегодня поразительные уникальные и многообещающие свойства углеродных наноструктур находятся в центре самых «горячих» публикаций. Однако остается еще много вопросов к методам их массового синтеза с однородными свойствами, методам очистки и технологиям их включения в наноприборы.

Девятое место – *материалы для мягкой печатной литографии*. В производстве современных микроэлектронных приборов и схем, запоминающих сред и других изделий центральное место занимают литографические процессы, и в ближайшем будущем альтернативы не видно. Мягкая печатная литография использует упругий штамп из полидиметилсиксидана, который можно применять многократно. Метод можно использовать на плоских, изогнутых и гибких подложках при достигнутом на сегодня разрешении до 30 нм.

И, наконец, десятое место заняли *метаматериалы*, придуманные учеными и не имеющие аналогов в природе. Реальные структуры были созданы впервые в 2000 г., перспективны для создания совершенных линз (для радиолокационного диапазона длин волн) и для формирования покрытий, полностью поглощающих электромагнитное излучение определенного диапазона длин волн (создание объектов-невидимок). Другие необыкновенные применения впереди.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называют наноматериалами и нанотехнологиями, как можно классифицировать наноматериалы?

2. Опишите особенности структуры наноматериалов, обуславливающие их уникальные физические, оптические, химические, магнитные и другие свойства.

3. Как изменится температура плавления при приближении размеров частиц к наномасштабу?

4. В чем заключается сущность квантования энергии в наночастицах и каково влияние этого эффекта на свойства наноматериалов?

5. Каковы особенности полупроводниковых свойств наночастиц?

6. Объясните, что такое плазмонный резонанс.

7. Какие два подхода в нанотехнологиях вы знаете?

8. Каковы причины развития nanoиндустрии и перспективы нанотехнологий?

9. Какие методы исследования материалов с помощью ионных и электронных пучков вы знаете?

10. Объясните, в чем сущность исследования наноматериалов методом атомно-силовой микроскопии.

11. Объясните сущность исследования наноматериалов методом сканирующей туннельной микроскопии.

## Глава 3

# ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОРОШКОВ

### 3.1. Основные технологические операции порошковой металлургии

Большое количество современных и перспективных материалов изготавливают из металлических и керамических порошков методом порошковой металлургии.

*Порошковая металлургия* – область науки и техники, охватывающая производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками (ГОСТ 17359–82 «Порошковая металлургия. Термины и определения»).

Порошковая металлургия (ПМ) относится к тем областям науки и техники, которые после своего возникновения часто оказывались забытыми и только спустя много лет возрождались с тем, чтобы найти широкое применение в практике. История развития ПМ начинается с появлением в жизни человечества первых порошков, свидетельствами которых являются исторические находки: «боевая раскраска», наскальная живопись (10 тыс. лет назад), первое полученное человеком кричное железо и изделия из него (3000 г. до н.э. – Ирак; 1000 г. до н.э. – Прикамье; 2700 г. до н.э. – стальные мечи, кованые из кричного железа; XIV в. до н.э. – кованые кинжалы, украшенные порошковым золотом, найденные в гробнице Тутанхамона).

Одной из версий построения египетских пирамид является метод, предложенный французскими учеными, включающий в себя операции порошковой металлургии: горные породы растирались в ступах в мелкий порошок, смешивались с жидким связующим (сейчас бы мы назвали это шликером), заливались в опалубку и подвергались обжигу палящим солнцем. Затем устанавливался второй этаж опалубки и процесс построения повторялся. Поэтому огромные блоки, из которых состоят пирамиды, подогнаны с такой высокой точностью. А натолкнули ученых на мысль результаты исследований со-

става блоков пирамид и природных минералов – они отличались. В составе блоков присутствовали вещества, которые в природных минералах не соседствуют.

I–II тыс. до н.э. – технология железа и железных изделий (Азия, Индия). Одно из чудес света, созданное в 415 г. до н.э., – колонна в Дели, секрет долгодетия которой кроется в высокой чистоте прокованного кричного железа.

Кстати, одним из промышленных способов получения порошка железа является способ, подобный получению крицы (впервые реализован на шведской фирме «Hoeganas»): полученная губка железа (крица) измельчается в порошок и используется для получения изделий порошковой металлургии.

*Металлический порошок (МП)* – совокупность частиц металла, сплава и металлоподобного соединения размерами до миллиметра, находящихся во взаимном контакте и не связанных между собой. В 1752–1763 гг. М.В. Ломоносов заложил научные основы ПМ – дал классификацию и определение процессов получения частиц и спекания.

Благодаря высокой экономической эффективности метода, предложенного еще в 1826 г. русскими учеными П.Г. Соболевским (работал на горно-металлургическом заводе в г. Воткинске) и В.В. Любарским (работал на металлургическом заводе в с. Пожва), он постоянно находится в процессе быстрого развития и стал одним из важнейших направлений научно-технического прогресса, что подтверждает неуклонный ежегодный прирост объемов производства в странах Европы, Северной Америки и Японии (7–10 % в год) на фоне спада объемов производства других видов металлопродукции. Среднегодовой прирост объемов производства порошковой продукции в настоящее время в Российской Федерации (после резкого спада в 1990-е гг.) составил даже большую величину, чем в Европе (5–7 %), а по таким показателям, как производство медных порошков, особо чистых карбонильных порошков, твердых сплавов и их компонентов, синтетических алмазов, можно заключить, что РФ занимает одно из важных мест в товарообороте Европы.

Актуальными задачами современной металлургии являются улучшение отношения цена/качество, повышение экологической безопасности и производительности труда, решение проблем ресурсосбережения. Сегодня порошковая металлургия – наукоемкое направление создания материалов с заданными свойствами и изготовления изделий, обеспечивающее решение вышеперечисленных задач. Во многих случаях (например, в автомобилестроении) доля деталей, изготовленных методом порошковой металлургии, является важным показателем соответствия изделия мировым стандартам качества.

Порошковая металлургия является одной из перспективных технологий металлургического и машиностроительного производства. Острая необходимость в металлических порошках, порошковых материалах и изделиях объясняется широкими возможностями использования их при решении многих научно-технических задач.

Методы порошковой металлургии позволяют не только создавать материалы с новыми качественными и прочностными характеристиками, но и внедрять безотходные и малоотходные технологии производства материалов и изделий различного назначения, резко повышать производительность труда, понижать себестоимость продукции, широко внедрять автоматические системы и технологические процессы.

Большим достоинством является также и то, что исходные материалы при производстве порошковых изделий могут быть получены как непосредственно из руд, так и из любых отходов металлургической и машиностроительной промышленности (стружки, облоя, окалины и т. п.).

Другие преимущества порошковой металлургии:

- коэффициент использования материала – 95 %;
- снижение трудоемкости: вместо 30–40 операций 4–6 операций;
- увеличение производительности труда в 2–2,5 раза;
- высокая доля автоматизации процессов (до 100 %);
- экологическая чистота процессов;
- производство керамики и композитов с уникальными свойствами.

Одним из значительных потребителей продукции порошковой металлургии является машиностроение, в том числе автомобилестроение, прогнозируется сохранение динамики роста порошковой продукции в мире за счет увеличения использования порошковых деталей в автомобилях: двигателях, системах передач, тормозных и выхлопных системах. Статистика, приводимая American Metal Market, свидетельствует, что вес изделий из порошковых материалов в среднем американском автомобиле непрерывно растет: так называемые семейные модели американских автомобилей содержат около 16 кг порошковых деталей, а спортивные – более 27 кг.

В последние годы методы порошковой металлургии широко внедряются в практику изготовления изделий самого различного назначения и охватывают многие отрасли от атомной и ракетной техники до общего приборо- и машиностроения. Это обуславливается как технико-экономическими показателями порошковых методов производства, так и их возможностями в создании материалов с особыми механическими и физико-химическими свойствами (пористых материалов, твердых сплавов, композиционных материалов, псевдосплавов, материалов защитных покрытий и многих других), которые невозможно производить обычными традиционными методами.

Методом порошковой металлургии можно получать различные классы материалов:

- 1) конструкционный порошковый материал – порошковый материал для несущих деталей машин, приборов и механизмов;
- 2) фрикционный порошковый материал – порошковый материал для работы в тормозных и передаточных узлах машин и приборов;
- 3) антифрикционный порошковый материал – порошковый материал для производства изделий, от которых требуются низкие потери на трение;
- 4) композиционный порошковый материал – порошковый материал, представляющий механическую смесь металлов или металлов и неметаллов, исключающих взаимную диффузию при спекании;



5) пористый порошковый материал – порошковый материал, имеющий пористость, обеспечивающую его проницаемость при эксплуатации;

6) электротехнический порошковый материал (контакты и магниты);

7) износостойкие порошковые материалы;

8) керамические порошковые материалы;

9) инструментальные порошковые материалы – твердые сплавы, быстрорежущие стали, карбидостали.

*Основные технологические операции ПМ:* производство порошков; формование; спекание.

### 3.1.1. Классификация методов производства металлических порошков

#### 1. Физико-механические методы.

1.1. Механические – измельчение в мельницах. Возможно получение нанодисперсных порошков металлов и неметаллов.

1.2. Распыление расплавов (рис. 3.1) – расплав через капилляр (1) поступает в зону диспергирования (4), где разрушается на капли струями газа или жидкости (2) и остывает в зоне (3). Форма частиц

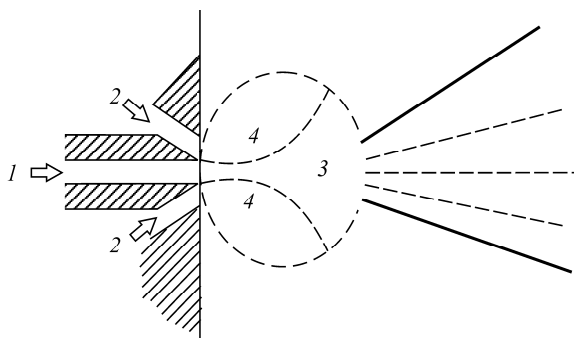


Рис. 3.1. Схема распыления: 1 – канал подачи расплавленного металла; 2 – сопло со сжатым воздухом или жидкостью; 3 – зона остывания; 4 – зона диспергирования

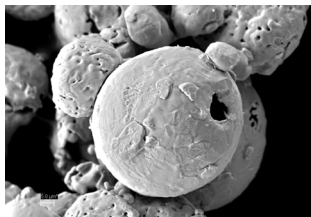
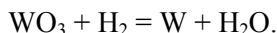
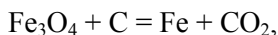


Рис. 3.2. Частица распыленного железа

близка к сферической, так как условия охлаждения способствуют сфероидизации капли до кристаллизации (рис. 3.2). При уменьшении диаметра капилляра и увеличении давления диспергирующей среды размеры получаемых частиц уменьшаются вплоть до нанометрических.

## 2. Физико-химические методы.

2.1. Восстановление соединений металлов углеродом, водородом, кремнием в печах или установках кипящего слоя. Например,



Форма частиц – неправильная. На рис. 3.3 приведены фотографии частиц, полученные восстановлением на фирме «Хёганес».

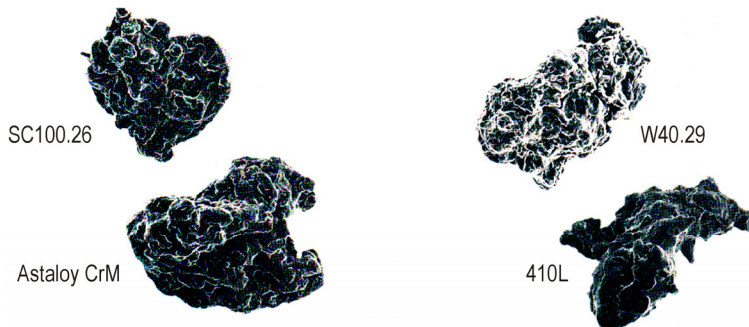
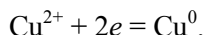


Рис. 3.3. Частицы восстановленных железа и сталей

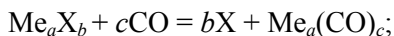
2.2. Электролиз растворов и расплавов солей:



Частицы получают измельчением губчатого осадка, снятого с катода, форма частиц – дендритная (рис. 3.4). Порошки содержат минимальное количество примесей, металл частиц пластичен и хорошо прессуется.

2.3. Диссоциация карбониллов. Процесс состоит из двух стадий:

1) получение карбонила из исходного соединения:



2) образование металлического порошка путем разложения карбонила при относительно низких температурах (200–300 °С).

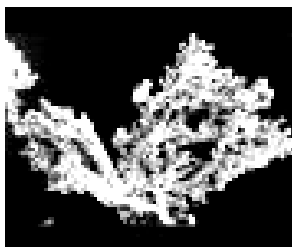
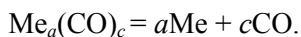


Рис. 3.4. Частица порошка электролитической меди

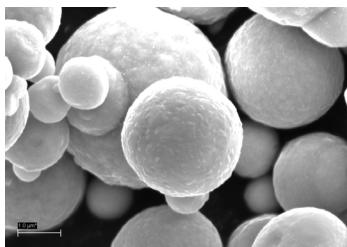


Рис. 3.5. Частицы порошка карбонильного железа

Полученные карбонильные порошки отличаются чистотой по примесям (так как примеси удаляются на первой стадии процесса при фильтрации жидкого карбонила) и сферической формой частиц, образованных из паров металла (рис. 3.5). Дисперсность частиц – 2–5 мкм.

2.4. Испарение-конденсация. Сущность метода – испарение металла и осаждение паров в виде частиц на охлаждаемой подложке. Дисперсность частиц – от нанометров до нескольких микрон. Форма частиц близка к сферической (рис. 3.6).

3. *Химико-металлургические методы.* Получение нанодисперсного порошка железа показано на схеме на рис. 3.7. Способ включает в себя две

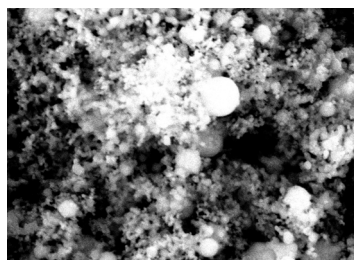


Рис. 3.6. Порошок меди

основные стадии – получение гидроксида металла химическим взаимодействием реагентов и восстановление в печи в атмосфере водорода. При восстановлении некоторых солей первая стадия может отсутствовать.

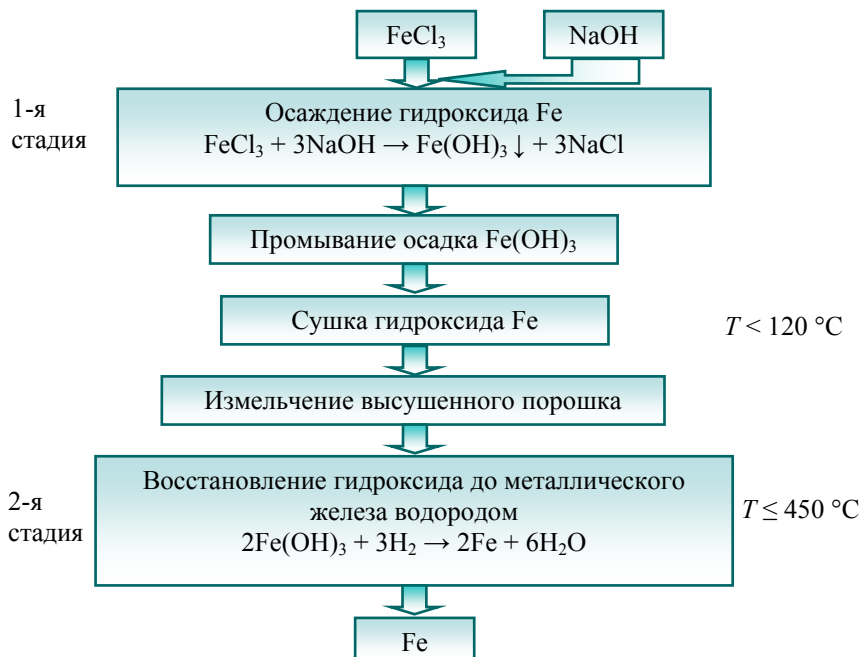


Рис. 3.7. Технологическая схема получения нанопорошка железа химико-металлургическим методом

Размеры и форма частиц, количество примесей, оказывают значительное влияние на свойства получаемых из порошка изделий. Так, сферические порошки способны к более плотной упаковке при засыпке в матрицу пресс-формы, более равномерно уплотняются при прессовании, что при последующем спекании позволяет избежать коробления детали. Более чистые и пластичные порошки хорошо уплотняются при прессовании. Дисперсные порошки активируют спекание: чем мельче и чище порошки, тем ниже остаточная пористость после спекания (вплоть до нуля).

### 3.1.2. Формование порошков

Формование металлического порошка – это технологическая операция, в результате которой металлический порошок образует порошковую формовку. Формовка может осуществляться следующими методами: прессование, прокатка, изостатическое формование, шликерное литье, экструзия, инъекционное формование, горячее прессование и др.

Самый распространенный способ формования металлических порошков – в пресс-форме, полость которой соответствует форме и размерам, соответствующим, с учетом припусков, форме и размерам будущего изделия (рис. 3.8, *а*). При приложении давления порошок уплотняется на первой стадии за счет перемещения частиц относительно друг друга, на второй стадии – за счет упругой деформации (упругая реакция порошка равна приложенному пуансонами давлению), на третьей стадии – за счет пластической деформации (рис. 3.8, *б* и 3.9).

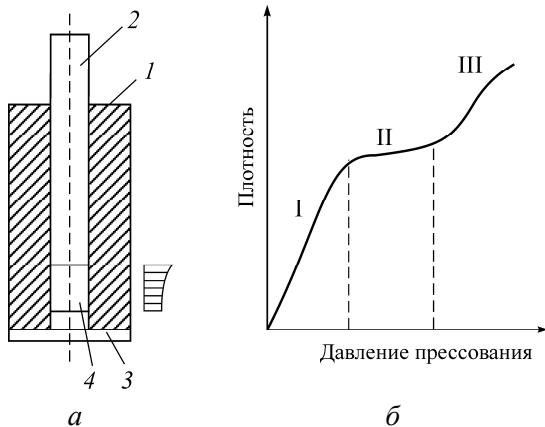


Рис. 3.8. Схема прессования в пресс-форме (*а*) и диаграмма уплотнения (*б*): 1 – матрица, 2 – верхний пуансон, 3 – нижний пуансон, 4 – порошок; I – перемещение, II – упругое деформирование, III – пластическое деформирование



Рис. 3.9. Деформация порошка при прессовании

В зависимости от сложности формы изделий отходы при производстве и затраты на механическую обработку могут перекрывать другие преимущества порошковой металлургии. Применение порошковых методов изготовления изделий будет оправдано только тогда, когда в общей технологии изготовления достигается положительный экономический эффект или другие методы изготовления не обеспечивают заданных свойств.

### 3.1.3. Спекание порошковой формовки

Спекание – это нагрев и выдержка порошковой формовки (прессовки) при температуре ниже точки плавления основного компонента (обычно 0,7–0,9 от температуры плавления) с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств.

Движущая сила спекания – стремление к уменьшению свободной энергии системы из частиц порошков. В процессе спекания заготовка или свободно насыпанный порошок превращаются в прочное порошковое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного (беспористого) материала. Спекание в решающей степени определяет конечные свойства порошковых материалов и изделий.

При нагреве порошковых формовок или свободно насыпанного порошка происходит сложный комплекс разнообразных физико-химических явлений, протекающих одновременно или последова-

тельно. Во время спекания происходит изменение размеров, структуры и свойств исходных порошковых тел, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной само- и гетеродиффузии, разнообразные дислокационные явления, осуществляются перенос вещества через газовую фазу, химические реакции, релаксация микро- и макронапряжений, рекристаллизация частиц и др.

При нагреве многокомпонентных материалов возможно плавление какой-либо составляющей (но не основы), тогда появление жидкой фазы окажет существенное влияние на закономерности спекания. Поэтому принято различать две основные разновидности процесса спекания: *твердофазное*, т.е. без образования расплава в процессе нагрева, и *жидкофазное*, при котором какие-либо легкоплавкие компоненты смеси порошков или структурные составляющие материала в процессе нагрева расплавляются.

При анализе процессов, сопровождающих нагрев порошковых тел, выделяют шесть стадий спекания:

- 1) развитие и возникновение связей между частицами;
- 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов;
- 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле;
- 4) сфероидизация пор;
- 5) уплотнение порошкового тела за счет усадки изолированных пор;
- 6) укрупнение (коалесценция) пор.

Развитие связей между частицами начинается сразу с нагревом порошкового тела, т.е. на самом раннем этапе спекания, приводящий к образованию и развитию межчастичных границ и, следовательно, увеличению прочности и электропроводности порошкового тела (рис. 3.10). Результат этой стадии – возникновение «шейки».

Рост «шеек» контактов – естественное продолжение процесса межчастичного связывания; его необходимое условие – перенос вещества в область межчастичного контакта, который может быть осуществлен с помощью разных транспортных механизмов.

В нагреваемом порошковом теле возможны следующие механизмы транспорта вещества: перенос через газовую фазу; объемная

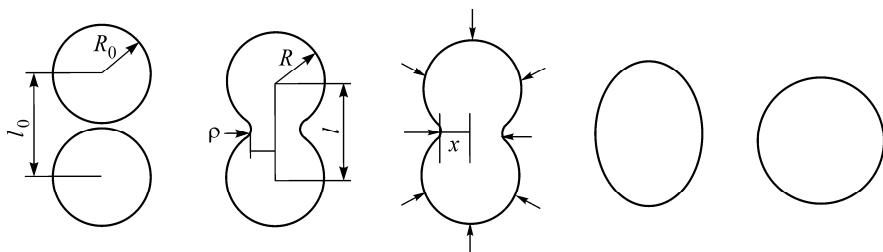


Рис. 3.10. Двухчастичная модель спекания частиц (Френкель) ( $l_0$  – первоначальное расстояние между центрами частиц;  $R_0$  – первоначальный радиус частиц;  $l$  – расстояние между центрами частиц после спекания;  $R$  – радиус частиц после спекания;  $\rho$  – кривизна поверхности «шейки»;  $x$  – радиус шейки)

диффузия; поверхностная диффузия; вязкое течение; течение, вызываемое внешними нагрузками (горячее прессование, спекание под давлением и подобные случаи).

Кинетика роста контактного перешейка может быть выражена уравнением  $x^n(t) = A(T)t$ , где  $x$  – радиус шейки;  $n$  – показатель степени, зависящий от конкретного механизма спекания;  $t$  – время спекания;  $A(T)$  – функция, вид которой зависит от температуры, механизма переноса и других факторов;  $T$  – температура (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Механизмы переноса вещества при формировании контакта

№ п/п	Механизм переноса вещества	Уравнение роста «шейки» и усадка *	Сущность и условия существования механизма
1	Перенос через газовую фазу	$x^5 \sim t$ $\Delta l = 0$	По механизму «испарение–конденсация»; в системах с высокой упругостью пара; действует, пока есть кривизна поверхности
2	Объемная диффузия	$x^5 \sim t$ $\Delta l = 0$	Перемещение атомов в кристаллической решетке; в твердых растворах металлов преимущественно по вакансиям



№ п/п	Механизм переноса вещества	Уравнение роста «шейки» и усадка*	Сущность и условия существования механизма
3	Поверхностная диффузия	$x^7 \sim t$ $\Delta l = 0$	Активна на первых стадиях, когда высока концентрация дефектов
4	Вязкое течение	$x^2 \sim t$ $\Delta l \neq 0$	Слияние частиц под действием лапласовских сил
5	Вязкое течение, вызванное внешними напряжениями	$x \sim t$ $\Delta l \neq 0$	При горячем прессовании

\* Усадка есть, если  $\Delta l \neq 0$ .

Порошковое тело становится более прочным и электропроводным. В какой-то момент межзеренные (межчастичные) границы начинают перемещаться, и их первоначальное расположение нарушается. Спеканное порошковое тело по структуре приближается к состоянию двух беспорядочно перемежающихся фаз вещества и пустоты. Обычно считают, что рост «шеек» происходит довольно быстро и характеризует начальный этап спекания. Однако эта стадия может продолжаться и во время более поздних стадий спекания.

Закрытие сквозной пористости является результатом роста «шеек» и приводит к появлению изолированных групп пор или даже отдельных пор. При этом общий (суммарный) объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит его уплотнение (усадка).

Сфероидизация пор, как и предыдущая стадия, связана с ростом «шеек»: вещество с некоторых участков поверхности пор перемещается в область межчастичного контакта, а сами поры (как изолированные, так и сообщающиеся) округляются, приобретая сферичность.

Усадка изолированных пор – одна из наиболее важных стадий спекания, требующая высоких температур и достаточно длительного нагрева. Только ее завершение может привести к получению беспористого (компактного) порошкового тела, но часто это оказывается экономически нецелесообразным или практически недостижимым.

Укрупнение (коалесценция) пор заключается в росте крупных пор за счет уменьшения размеров и исчезновения мелких, изолированных пор. Общая пористость при этом сохраняется неизменной, а число пор уменьшается при увеличении их среднего размера.

На каждом этапе спекания преобладают разные механизмы спекания, представлять исследования активных механизмов спекания в виде диаграммы предложил Эшби (рис. 3.11).

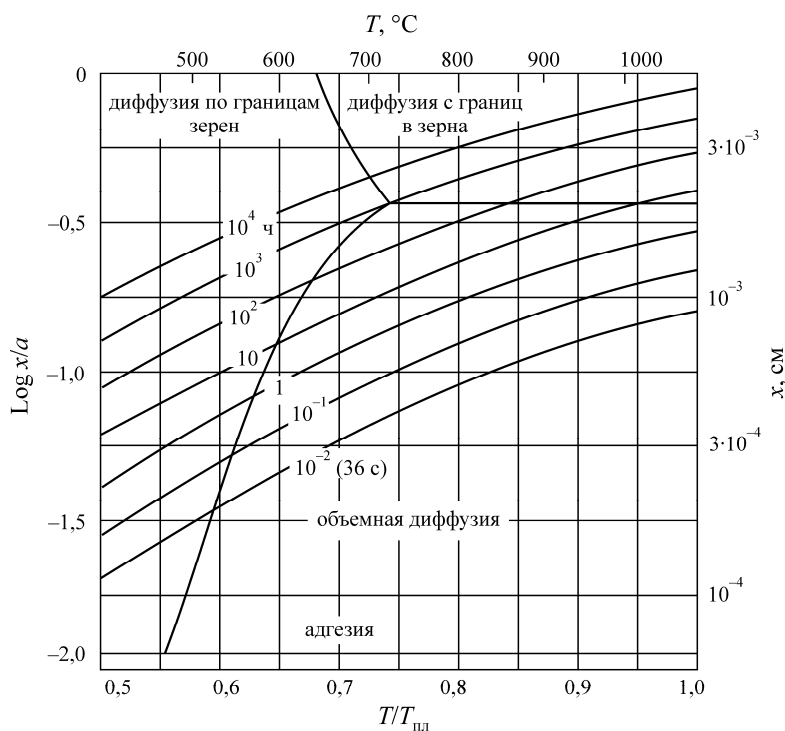


Рис. 3.11. Диаграмма спекания (Эшби) для сферических частиц меди ( $a$  – диаметр частицы)

**Уплотнение порошкового тела.** Во время спекания плотность порошкового тела возрастает и происходит уменьшение его размеров (линейная усадка) и объема (объемная усадка), как следствие, сокра-

щения числа и объема пор в результате их зарастания. Условно процесс усадки (уплотнения) порошкового тела при изотермическом спекании можно разделить на три последовательно протекающие стадии:

1. *Ранняя стадия.* Плотность порошкового тела мала и скорость уплотнения определяется процессами, происходящими в приконтактных областях. Скорость смещения относительно друг друга и объемного деформирования частиц, приводящего к усадке пористой конструкции, высокая.

2. *Промежуточная стадия.* Плотность порошкового тела достаточно велика. Пористая матрица из частиц ведет себя как вязкая среда и ее уплотнение равномерно по всему объему (при равномерном распределении пор).

3. *Поздняя стадия.* Порошковое тело содержит отдельные изолированные поры, которые залечиваются (зарастают) в результате диффузионного растворения в матричном веществе с выходом вакансий на внешнюю (габаритную) поверхность спекаемого изделия (рис. 3.12). Одной из характерных особенностей усадки нагреваемого порошкового тела является замедление ее скорости при изотермической выдержке (см. рис. 3.12): с повышением температуры спекания скорость повышения плотности увеличивается, но уменьшение этой скорости с повышением температуры спекания происходит более интенсивно.

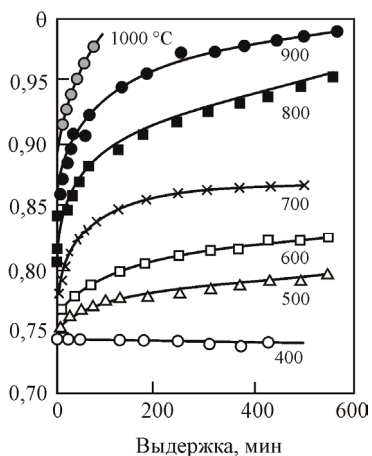


Рис. 3.12. Изменение относительной плотности (исходная 0,74) прессывок никеля при изотермическом спекании

**Спекание многокомпонентных систем.** Порошковые материалы, используемые в различных отраслях техники, в подавляющем большинстве случаев представляют собой многокомпонентные сис-

темы. Главная отличительная черта таких материалов – различие концентраций компонентов в разных точках порошкового тела (градиент химических потенциалов), наблюдаемое либо только в исходном состоянии и на промежуточных этапах спекания, либо также и в конечном состоянии, если компоненты не полностью растворены друг в друге в твердом состоянии. Основной причиной их неравновесного состояния является неоднородность химического состава. В таких материалах одновременно с самодиффузией должна происходить гетеродиффузия, обеспечивающая выравнивание концентраций компонентов. Одним из видов спекания многокомпонентных систем является жидкофазное. Жидкофазным спеканием называется спекание порошкового тела при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы.

Спекание с участием жидкой фазы имеет широкое техническое применение при производстве порошковых материалов различных типов. При жидкофазном спекании облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и может сформироваться беспористая структура. Для жидкофазного спекания большое значение приобретает смачивание твердых частиц жидкой металлической фазой, мерой которого является величина краевого угла. При полном смачивании  $\theta = 0^\circ$ , а при  $\theta > 90^\circ$  смачивание плохое, образовавшаяся жидкая фаза тормозит спекание, препятствуя уплотнению порошкового тела.

Жидкие металлы хорошо смачивают чистые металлические поверхности и поверхности оксидов, боридов, карбидов и нитридов различных металлов, графита и других, с которыми они вступают в химическое взаимодействие (краевой угол смачивания обычно не превышает  $30\text{--}40^\circ$  и часто наблюдается полное смачивание).

Появление жидкой фазы при нагреве связано с плавлением более легкоплавкого компонента или структурной составляющей (например, эвтектики) спекаемого материала, а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих по-

рошкового тела. При этом механизм спекания с участием жидкой фазы зависит от характера диаграммы состояния соответствующей системы компонентов. Чем лучше смачивание, тем большие количества жидкой фазы могут удерживаться в порошковом теле во время спекания, не вытекая и не искажая его формы.

В присутствии жидкой фазы существенно увеличивается скорость само- и гетеродиффузии атомов, что ускоряет сплавообразование, и облегчается перемещение твердых частиц относительно друг друга, способствуя заполнению пор веществом. В связи с этим при жидкофазном спекании можно обеспечить получение практически беспористых порошковых изделий. Степень уплотнения существенно больше, чем при твердофазном спекании многокомпонентных систем.

Различают *спекание с жидкой фазой, исчезающей вскоре после ее появления* (хотя нагрев продолжается) вследствие растворения в твердой фазе порошкового тела или образования с ее участием каких-либо более тугоплавких фаз, и *спекание с жидкой фазой, присутствующей до конца изотермической выдержки при нагреве*. В любом случае объем образующейся при нагреве жидкой фазы должен составлять от 3–5 до 50 % (оптимально 25–35 %). Если жидкой фазы будет более 50 % по объему, то при спекании может измениться форма порошковой заготовки; при чрезмерно малом количестве жидкой фазы нельзя в полной мере использовать все преимущества жидкофазного спекания, так как ее объем будет недостаточным для обеспечения требуемой активности протекания соответствующих процессов, сопровождающих нагрев порошкового тела.

Принято выделять три последовательно сменяющих друг друга механизма (стадии) уплотнения при жидкофазном спекании:

1) *жидкое течение*, т.е. перемещение твердых частиц под действием капиллярных сил (процесс перегруппировки частиц);

2) *растворение – осаждение*, т.е. перенос через жидкость растворимого в ней вещества тугоплавкой фазы с поверхности частиц меньшего размера к поверхности более крупных частиц (процесс перекристаллизации);

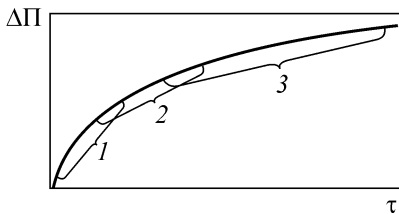


Рис. 3.13. Кинетическая кривая усадки при жидкофазном спекании: 1 – жидкое течение; 2 – растворение и осаждение; 3 – твердофазное спекание

3) *твердофазное спекание*, т.е. срастание частиц тугоплавкой фазы с образованием жесткого каркаса («скелета»).

Кинетика процесса жидкофазного спекания (рис. 3.13) существенно зависит от начальной пористости, количества жидкой фазы, размера порошинок, степени смачивания твердой фазы жидкостью, взаимной растворимости фаз и др. Рост зерен по этому механизму при жидкофазном спекании подчиняется той же временной зависимости, что и рост зерна при собирательной рекристаллизации:

$d^n - d_0^n = K\tau$ , где  $d$  и  $d_0$  – текущий и начальный средние размеры зерна соответственно;  $\tau$  – длительность спекания;  $K$  – константа. Показатель степени  $n$  зависит от того, каким элементарным актом определяется скорость всего процесса. Например, если это первый из трех указанных выше, то  $n = 2$ , а если второй, то  $n = 3$ .

Форма растущих частиц при жидкофазном спекании становится более правильной (ограниченной, округлой и т.и.), минимизируя их свободную энергию.

### 3.2. Технологии получения порошковых материалов

Возможности ПМ на сегодняшний день почти не ограничены, можно выделить такие основные направления развития:

1) изготовление изделий практически любой формы, высокой плотности, прочности и твердости из однородных металлических и керамических порошковых материалов с высокой производительностью и невысокой себестоимостью процессов, конкурентоспособных по этим показателям с традиционными металлургическими производственными процессами;

2) изготовление уникальных композиционных материалов, производство которых невозможно другими методами – материалов, сочетающих компоненты с существенно различающимися физико-механическими свойствами, например, «сталь–бронза», «сталь–карбид», с дискретным или слоистым распределением компонентов.

При переводе деталей с однородной структурой на изготовление методами порошковой металлургии необходимо несколько изменять их конструкцию с целью повышения технологичности. Следует учитывать, что масса деталей не должна превышать 5–10 кг; ограничивается она мощностью прессового оборудования. Площадь поперечного сечения детали может составлять 0,5–60 см<sup>2</sup>, высота 2–60 мм. Обычно самым простым технологическим процессом является *холодное соосное прессование* (рис. 3.14).

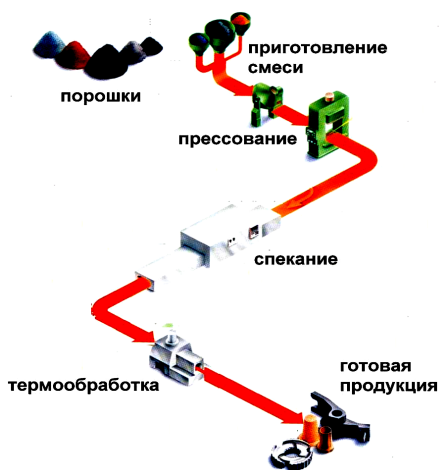


Рис. 3.14. Технологическая схема с одним соосным прессованием и спеканием

Неравномерная плотность заготовки иногда приводит к расслоению, короблению и трещинообразованию в процессе спекания и возникновению концентраторов напряжений при эксплуатации, что особенно важно для деталей сложной формы. Поэтому для изготовления изделий со сложной формой и точными размерами применяют схему с двойным прессованием и двойным спеканием (рис. 3.15). Для изготовления изделий сложной геометрической формы используют прием сборки его из нескольких простых частей, которые затем собирают и «склеивают» с помощью инфильтраты (рис. 3.16).

*Соосное прессование порошков.* Основные части набора инструментов, используемые в ПМ: матрица, в которой находится порошок и пуансоны, которые используются для создания давления



Рис. 3.15. Технологическая схема с двойным соосным прессованием, двойным спеканием и калибровкой

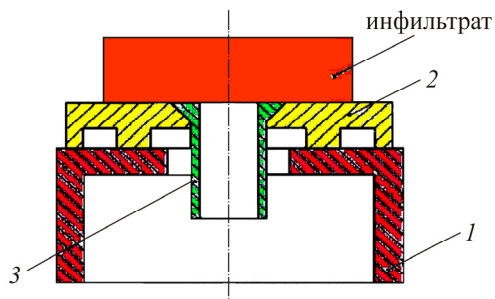


Рис. 3.16. Составное изделие сложной формы



из закаленной инструментальной стали или спеченных карбидов (рис. 3.17). Для малой серии матрицы из обычной стали для резания могут быть, конечно, более экономичными. Достоинством использования металлокерамических частей является способность получения деталей точных размеров и с высоким качеством поверхности, которое устраняет потребность использовать обработку на станке. Стойкость стальной матрицы составляет приблизительно 200 000 прессовок, а твердосплавной матрицы – 1 000 000 деталей и больше.

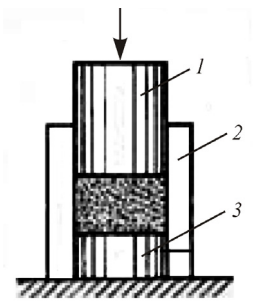


Рис. 3.17. Пресс-инструмент для соосного прессования: 1 – пуансон верхний; 2 – матрица; 3 – пуансон нижний

На рис. 3.18 показано, что главным преимуществом технологии ПМ является то, что она становится конкурентоспособной уже после изготовления 30 000 шт. деталей благодаря меньшей себестоимости технологии ПМ в сравнении с базовой.

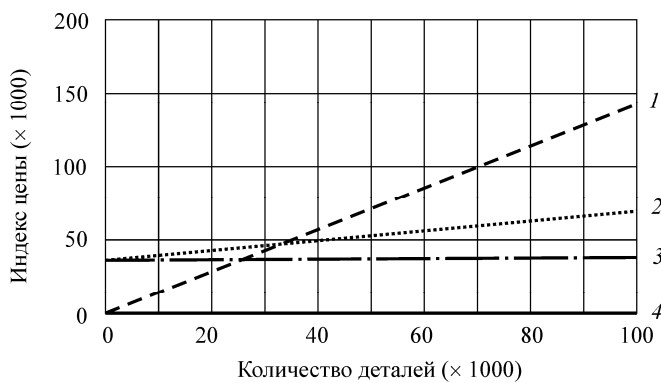


Рис. 3.18. Сравнительные экономические показатели литья и ПМ: 1 – изменение стоимости производства при получении детали литьем; 2 – изменение стоимости производства при изготовлении детали ПМ в зависимости от количества изделий; 3 – фиксированная цена при получении детали литьем; 4 – фиксированная цена при изготовлении детали ПМ (данные фирмы «Olivetti»)

Часто для удовлетворения жестких требований к размерам и форме изделия традиционного метода холодного соосного прессования бывает недостаточно, и используют специальные методы порошковой металлургии:

- *изостатическое формование* – в эластичной или деформируемой оболочке в результате всестороннего сжатия в условиях нормальных или повышенных температур;

- *импульсное формование*, при котором уплотнение производится ударными волнами в интервале времени, не превышающем 1 с;

- *мундштучное формование* – продавливание через отверстие, соответствующее по форме и размерам поперечному сечению порошковой формовки;

- *шликерное формование и литье под давлением* – заполнение суспензией металлического порошка (МП) (шликером) формы с последующим удалением жидкости и спеканием;

- *прокатка МП* в прокатном стане или его штамповкой;

- *экструзия МП*.

**Шликерное литье** – это формование путем заливки шликера, представляющего собой однородную концентрированную суспензию порошка в жидкости, в пористую форму с последующей сушкой. Шликер – суспензия, содержащая металлический (или керамический) порошок и связующее жидкое вязкое вещество (парафин, воск, раствор ПВС и даже тела медуз). Шликерное литье позволяет изготавливать детали сложной формы, пористые материалы из металлических и керамических порошков.

Как правило, шликером наполняют гипсовую или металлическую форму, являющуюся негативом требуемой конфигурации.

Технология включает в себя: подготовку порошка, подготовку связующего, приготовление шликера, заливку шликера в матрицу, сушку заготовки, удаление связующего, спекание заготовки.

*Основные свойства шликера:*

- *текучесть* – свойство, обратное вязкости, характеризующее способность шликера литься, заполнять форму, набирать отливку;

- устойчивость – способность шликеров не расслаиваться в течение определенного времени. Различают два вида устойчивости шликеров: седиментационную (кинетическую) и агрегативную. Седиментационная устойчивость связана с оседанием частиц под действием сил тяжести и зависит в основном от размеров частиц и их концентрации в шликере: содержание твердой фазы определяет вязкость шликера; соотношение Т:Ж составляет примерно 5:1 и 6:1.

*Влияние твердой фазы на свойства шликеров.* Свойства шликеров зависят от следующих характеристик твердой фазы: полярности, плотности, смачиваемости, дисперсности частиц, их формы и распределения по размерам и т. п. Природа твердой фазы, главным образом поверхностная энергия, определяет способность ее смачиваться различными жидкостями.

Для получения удовлетворительных шликеров необходимо, чтобы твердые частицы хорошо смачивались жидкой фазой, а это может быть выполнено только в том случае, когда силы притяжения между молекулами жидкости окажутся слабее сил притяжения между молекулами жидкости твердого тела. При плохом смачивании частиц порошка жидкостью возможно увеличение содержания воздуха в шликере, воздух нарушает целостность поверхностного слоя. Дисперсность частиц, распределенных в шликере, определяет его свойства, такие как устойчивость, вязкость, и сказывается на плотности шликера после спекания. С уменьшением размеров частиц вязкость шликеров должна возрастать. Для оптимальной укладки порошков прерывных зерновых составов разработаны следующие требования. Размер зерен каждой следующей фракции должен быть значительно меньше размеров промежутков предыдущей фракции (в 8–10 раз и более). Оптимальное соотношение двух соседних фракций соответствует такому, при котором более мелкая фракция полностью заполняет промежутки между частицами крупной фракции. Содержание каждой следующей фракции можно рассчитать по формуле Андреазена:

$$V = 100(d/D)q,$$

где  $V$  – процентное содержание фракции с размером зерна менее  $d$ ;  $D$  – максимальный размер зерна;  $q$  – показатель степени, определяемый экспериментально, обычно  $q = 0,5$ .

*Влияние жидкой фазы на свойства шликеров.* В качестве жидкой фазы шликера используют воду, спирты, органические растворители, парафин и т. п. Выбор жидкой фазы для шликерного литья любого материала должен быть индивидуальным, так как при образовании шликера жидкость по-разному взаимодействует с материалами.

К жидкой фазе предъявляют следующие требования: отсутствие химического взаимодействия с твердой фазой, нерастворимость твердой фазы в дисперсионной среде, относительно низкое давление паров над поверхностью жидкости, отсутствие воспламеняемости, низкая токсичность, малая вязкость, способность растворять добавки, улучшающие литье, отсутствие взаимодействия с материалом форм.

Свойства металлических порошков обычно предопределяют их поведение при спекании. Так, на спекание порошков влияют величина и форма частиц порошка, состояние поверхности, содержание оксидов. Температура спекания, как правило, составляет 0,6–0,9 температуры плавления. Время спекания изменяется в довольно широких пределах (от нескольких минут до нескольких часов) и зависит от состава и плотности материала, размеров спекаемых изделий, конструкции печи и т.д.

Еще один процесс изготовления формовок – *литье под давлением, или инжекционное формование*. Металлический порошок, используемый в процессе, смешивается с органической связующей добавкой, для того чтобы получить массу, по консистенции подобную замазке, которая вводится в изложницу при повышенной температуре таким же образом, как и при изготовлении пластмассовых изделий. Полученная заготовка имеет удельный вес более 99 % от теоретической и высокую точность размеров. Схема технологического процесса приведена на рис. 3.19. К процессу предъявляется множество специальных требований. Одним из таких требований является состав связующей добавки. Она должна смачивать порошковые материалы и способствовать

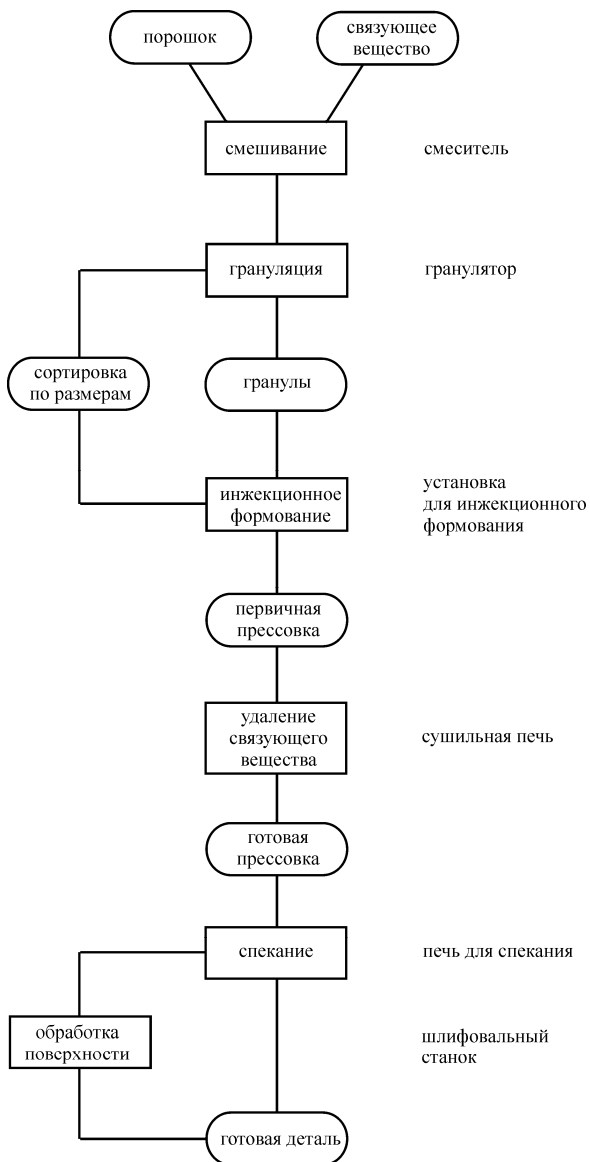


Рис. 3.19. Схема технологического процесса инжекционного формования

формированию однородной массы, противостоять искажению формы или распаду. При разработке этого метода было проведено множество исследований и опытов, поэтому сейчас имеется множество различных составов связующей добавки.

В отношении металлических порошков также есть специальные требования. Чтобы получить сырье, готовое для засыпки и обеспечить однородную засыпку порошка, порошок должен быть очень чистым, иметь форму частиц близкую к сферической, нужно ограничивать количество добавки, которая может составлять порядка 50 % изделия. Использование чистых и мелких порошков дает преимущество, так как такие порошки более легко спекаются благодаря их большой удельной поверхности.

Удаление связующего вещества является медленным процессом, который в зависимости от толщины самой толстой стенки занимает от нескольких часов до нескольких дней. Время для удаления связующего вещества, которое зависит от толщины стенки, было первым в списке причин, почему процесс в настоящее время ограничен и используется для изготовления очень малых деталей. Поскольку первоначальная прессовка имеет большую долю связующего вещества (до 50 %), усадка при спекании очень велика, поэтому необходимы хорошие допуски на размер.

**Изостатическое прессование** обеспечивает геометрию прессовок, которую невозможно получить при однонаправленном прессовании: длинные цилиндры и детали с переходами по высоте. Изостатическое прессование – процесс, который находит все большее применение. В холодном изостатическом прессовании порошок засыпается в гибкую изложницу из полиуретана, которая погружается в жидкость.

Таким образом порошок уплотняется с одинаковым давлением во всех направлениях, и, так как не требуется никакой смазочный материал, может быть достигнута высокая и однородная плотность (рис. 3.20). Процесс позволяет достигать геометрии прессовок, которую невозможно получить при однонаправленном прессовании. Длинные цилиндры и детали с переходами не представляют для это-

го процесса сложности. Он все более автоматизируется и усовершенствуется. Процесс холодного изостатического прессования сейчас используется не только в ПМ, но и в изготовлении керамики.

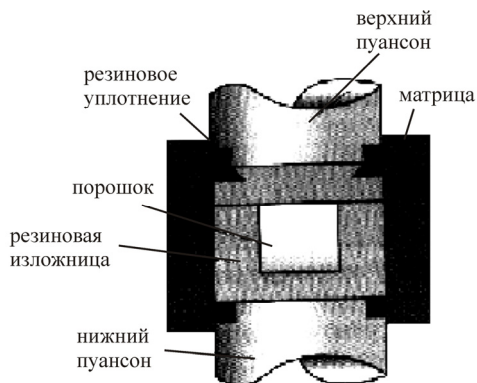


Рис. 3.20. Схема изостатического прессования в резиновой оболочке

Широкое применение в процессе формирования порошков также находит *горячее изостатическое прессование*. В этом случае невозможно использовать жидкую среду и обычно используют аргон. Процесс используется для производства заготовок из суперсплавов, быстрорежущих сталей, титана, керамики и т.д., где целостность материала – главная задача. Важное преимущество процесса состоит в том, что он позволяет более разнообразить форму и размер прессовок (рис. 3.21) – конические шестерни, тонкостенные трубчатые сверла с отношением длины к диаметру до 7.

Разработка метода напуска воздуха позволила достигнуть допусков меньше на  $\pm 0,5\%$ , что превосходит метод соосного прессования при изготовлении некоторых форм, например длинных труб.

Автоматизированный процесс изостатического прессования в резиновой оболочке позволяет производить прессовку каждые 7 с, что намного быстрее соосного прессования и литья под давлением. При изостатическом прессовании в резиновой оболочке можно исполь-

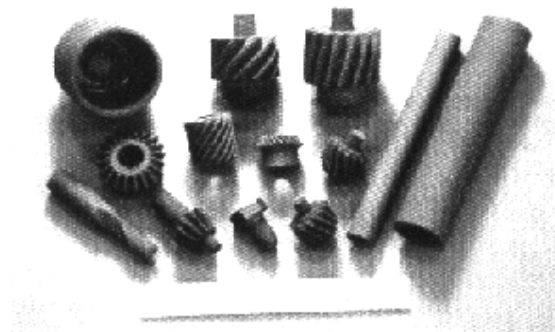


Рис. 3.21. Разнообразие форм и размеров прессовок, полученных методом изостатического прессования в резиновой оболочке

зовать порошки со средним размером частиц в пределах от нанометров до нескольких десятков микрон. Также в процессе не возникает трение между стенками матрицы и порошком благодаря использованию сплава Ti и абразивных порошков, в том числе содержащих алмазный порошок для режущих инструментов, которые хорошо подходят для изостатического прессования в резиновой оболочке. Оба эти материала трудно формовать соосным прессованием. Удаление связующего вещества и смазок способствует снижению содержания углерода. Стоимость и время изготовления изложницы отливкой из жидкого каучука значительно ниже по сравнению с другими методами изготовления изложницы из латуни или пластмасс.

Изостатическое прессование в резиновой оболочке объединяет элементы соосного прессования и холодного изостатического прессования. Преимуществом этого метода является значительная гибкость формы и размеров прессовок, более дешевый набор инструментов и удаление загрязнения от связующих и смазочных материалов.

*Горячее прессование* позволяет получать детали сложной формы с высокими требованиями к геометрии и размерам, беспористой



структурой и прочностью (рис. 3.22), не уступающей кованным материалам, однако не всегда оправдывают свою достаточно высокую стоимость и используются в основном для ответственных узлов.



Рис. 3.22. Детали, изготовленные горячим прессованием

*Горячая ковка* эффективна для производства дорогих материалов, таких как твердые сплавы. Недостатком является низкая производительность и высокая стоимость специальных теплостойких матриц и защитных газовых сред.

Изделия другой группы (*композиционные*) в стоимостном отношении более дороги за счет более сложных технологий, но их эксплуатационные свойства повышаются кратно по сравнению с традиционными. Например, композиционный материал «сталь–бронза», созданный в Научном центре ПМ, г. Пермь (НЦ ПМ), обладает коэффициентом трения как у бронзы и прочностью стали (рис. 3.23), а стальные пары трения, упрочненные с поверхности твердым сплавом обладают износостойкостью твердого сплава и пластичностью чуть ниже, чем у стали (рис. 3.24).

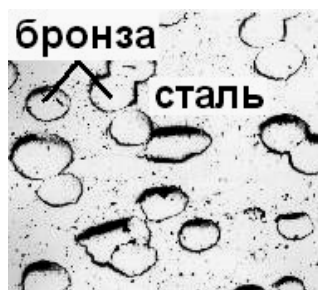


Рис. 3.23. Композиционный материал «сталь–бронза» (НЦ ПМ)



Рис. 3.24. Пары трения, упрочненные по поверхности твердым сплавом

Износостойкие и режущие изделия, содержащие сверхтвердые фазы в больших количествах, могут быть получены только методом ПМ (рис. 3.25, 3.26). Консолидация фаз в таких композиционных материалах часто обеспечивается при спекании с инфильтрацией металлическими сплавами. Преимущество ПМ при создании неразъемных конструкций из материалов с различными механическими и химическими свойствами – возможность сохранения формы и размеров изделия, поскольку основной компонент всегда остается в твердой фазе.

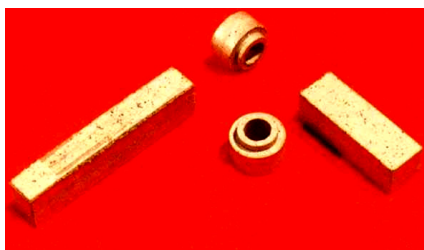


Рис. 3.25. Алмазный инструмент (НЦ ПМ)

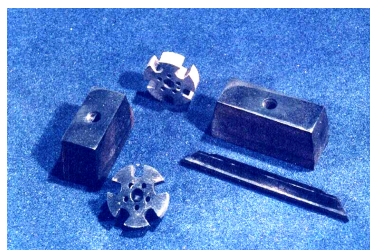


Рис. 3.26. Изделия из карбидо-сталей (НЦ ПМ)

Конкурирующими направлениями при создании соединений являются пайка, рельефная сварка, лазерная сварка и т.д. Однако все эти методы влекут за собой высокотемпературную обработку, что может привести к уменьшению прочности и изменениям формы и размеров изделий, образованию нежелательных химических соединений. Клеевые же соединения имеют низкую прочность и не обеспечивают требуемую коррозионную стойкость.

Основными преимуществами получения соединений с инфильтрацией являются надежность и простые технологические приемы. Применение промежуточного слоя обеспечивает увеличение контактной поверхности и активацию процессов спекания. Технология дает возможность получать качественное соединение независимо от формы поверхности. Единственной альтернативой указанному способу по экономическим, технологическим и эксплуатационным характеристикам является пайка, однако использование промежуточных слоев позволяет получать гораздо более прочные соединения.

По соотношению цена/качество композиционные порошковые материалы обычно превосходят традиционные (рис. 3.27).

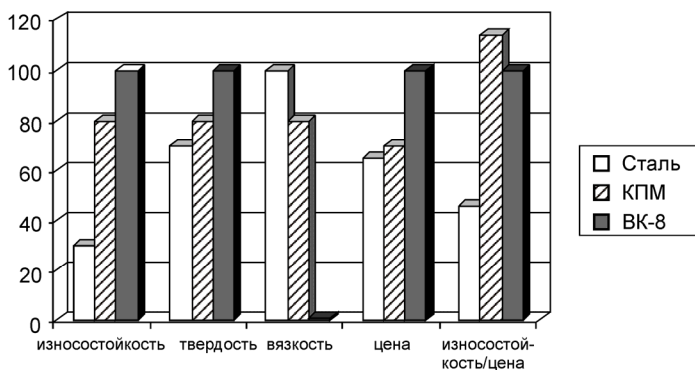


Рис. 3.27. Сравнительные показатели литой износостойкой стали Х12Ф, композиционного порошкового материала (карбидостали), твердого сплава ВК-8

Рассмотрев существующее разнообразие видов технологических обработок металлов и керамики, можно заключить, что в большинстве случаев выгодно применять технологию ПМ взамен традиционных, а для обеспечения необходимых свойств и точности размеров не обязательно использовать специальные методы ПМ – вполне достаточно традиционного *соосного прессования порошков*. Этим методом сейчас производится 85–90 % деталей из железных порошков (основного исходного материала порошковой металлургии). Вторым по объемам производства является инжекционное формование (5 %). Третье место в производстве материалов на основе железа удерживает горячаяковка. Перспективными порошковыми материалами, по мнению Европейской, Японской, Американской ассоциаций порошковой металлургии, считаются суперсплавы, металломатричные композиты, нанопорошки и наноматериалы, плакированные порошки, пластичные и легкие интерметаллиды, для производства которых в ближайшие годы активизируются такие методы, как изостатическое формование, инжекционное формование, золь-гель процессы, механическое легирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

### **3.3. Производство изделий из керамических порошков**

«Керамос» (греч.) – обожженная глина, «керамике» – гончарное искусство. Гончарное искусство имело несколько этапов развития:

- каменный век – инструменты и посуда из камня и глины,
- средние века – скульптура,
- бронзовый и железный века – футеровка печей,
- IV–III вв. до н.э. – глиняные изделия,
- времена Древнего Рима – кирпичи, черепица, водопровод,
- XVI в. – ввоз китайского фарфора в Европу (рис. 3.28).

В настоящее время керамика – поликристаллические вещества, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. В XX в. благодаря керамике появились изоляторы, конденсаторы, подложки микросхем, стекла (рис. 3.29), стоматологические изделия (рис. 3.30).



Рис. 3.28. Фарфоровые изделия из Китая



Рис. 3.29. Изоляторы



Рис. 3.30. Керамические изделия стоматологического назначения

***Перспективность керамики:***

1. *Многообразие свойств (многофункциональность)* по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда можно найти такие, которые с успехом заменяют металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.

2. *Доступность сырья*, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы.

3. *Технология получения* конструкционной керамики, как правило, *менее энергоемка*, чем производство альтернативных металлических материалов.

4. Производство керамики, как правило, *не загрязняет окружающую среду* в такой мере, как металлургия.

5. Получение керамики обычно *более безопасно*, чем производство альтернативных металлических материалов.

6. Керамические материалы по сравнению с металлами обладают *более высокой коррозионной стойкостью* и устойчивостью к радиационным воздействиям, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах.

7. Керамические материалы обладают большей *биологической совместимостью*, чем металлы и полимеры, что позволяет использовать их в медицине как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.

8. Перспектива дальнейшей *микроминиатюризации* приборов с использованием керамических элементов. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов, размер, форма и относительное расположение которых определяют их свойства.

*Перспективы и приоритеты в керамической и стекольной науке и промышленности (на 10 лет):*

- работы в области ультрадисперсного состояния, супрамолекулярной химии, коллоидных систем;
- исследования, расширяющие пределы свойств материалов, позволяющие эксплуатировать их в еще более экстремальных условиях;
- создание новых конструкционных и функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами и надежным функционированием;
- новые биоматериалы – имплантаты, биосенсоры, материалы, обеспечивающие доставку лекарственного вещества к участку действия (пористые среды) или химических веществ к растениям и т.п.;
- «интеллектуальные» материалы, имеющие свойство не только воспринимать внешние воздействия, но и изменять свои характеристики (и даже форму) необходимым образом.

В области технологии материалов будут развиты процессы, дающие наибольшую экономическую эффективность, включая малотоннажную химию и технологии микро- и нанопорошков.

#### ***Классификация технических видов керамики.***

*По составу* керамические материалы делят:

- на кислородную керамику: оксиды алюминия  $Al_2O_3$ , циркония  $ZrO_2$ , иттрия  $Y_2O_3$ , магния  $MgO$ , кремния  $SiO_2$ , титана  $TiO_2$  и др.;
- бескислородную керамику: карбиды кремния  $SiC$ , титана  $TiC$ , нитриды кремния  $Si_3N_4$ , алюминия  $AlN$ , бора  $BN$ , титана  $TiN$  и др.;

- смешанную: сиалоны, представляющие собой сложные фазы  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ , которые можно рассматривать как алюмосиликаты, в которых кислород частично замещен азотом, оксинитрид кремния  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , оксинитрид алюминия  $\text{AlON}$ .

По структуре керамику можно разделить:

- на кристаллическую, которая характеризуется упаковкой образующих ее атомов в один из видов кристаллической решетки (шпинели, перовскиты, гранаты);
- аморфную (стекла), которая характеризуется ближним порядком;
- композиты, которые состоят из отдельных (разнородных) фаз, отличающихся составом, структурой и свойствами.

Классификация по области применения приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.2

### Классификация керамических материалов по области применения

Вид керамики	Область применения материалов
Электротехническая	Электроизоляторы, корпуса и подложки интегральных схем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ )
	Высокоемкостные конденсаторы, запоминающие устройства ( $\text{BaSnO}_3$ , $\text{BaYO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-3TiO}_2$ )
	Пьезоэлементы, фильтры, транзисторы, ультразвуковые устройства ( $\text{CaTiO}_3$ , $\text{BaTiO}_3$ )
	Электронные микроскопы, горячие катоды ( $\text{BaO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
	Варисторы ( $\text{SiC}$ , $\text{ZnO}$ ), анализаторы влажности, термисторы, тепловые элементы ( $\text{LaCrO}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{SiC/ZnS,SnO}_2$ )
	Твердые электролиты, натрийсерные аккумуляторы, анализаторы среды в печах ( $\text{AgI}$ , $\text{Ag}_4\text{Rb}_{15}$ , $\text{Ag}_2\text{S}$ , $\text{LiI}$ )
Оптическая	Оболочки галогенных и натриевых ламп, окна ядерных реакторов и др. ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$ )
	Компоненты цветных телевизионных трубок (шеелит, циркон, апатит, алмаз, флюорит)



Окончание табл. 3.2

Вид керамики	Область применения материалов
	Фотоэлектрические преобразователи (Si, Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> и GaAs, AlGaAs-GaAs)
Магнитная	Магниты для бытовой техники, сердечники трансформаторов и катушек и др. (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, ZnO)
Проводящая	Электроды, нагреватели для электрических печей (SiC)
Сверхпроводящая	Сверхпроводящие элементы (Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ga <sub>n-1</sub> , Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub> )
Конструкционная	Металлорежущие станки и инструменты (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> )
	Волоки, фильеры, нитеводители (карбиды, твердые сплавы)
	Абразивные материалы и инструменты (SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , B <sub>4</sub> N)
	Детали подшипников скольжения, высокотемпературная смазка (SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> )
	Детали двигателей, в том числе для летательных аппаратов (SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> )
	Материалы для брони (ZrO <sub>2</sub> )
Химическая	Детали химических аппаратов и ядерно-энергетических установок (SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C)
	Катализаторы и носители катализаторов
Биологическая	Устройства для биохимических процессов, носители для связывания энзимов (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	Искусственные суставы, зубные протезы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>

Перспективными являются материалы на основе карбосилицида титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Они имеют преимущества перед другими видами керамики:

- износостойкость в 2,5 раза выше, чем у SiC;
- низкий коэффициент трения (например, по стали с абразивом 0,07) благодаря слоистой, как у графита, структуре (рис. 3.31);

- стойкость к окислению, термо- и коррозионная стойкость, электропроводность;
  - отличная теплопроводность, слабо снижающаяся с ростом температуры;
  - стойкость к термоудару, хорошая обрабатываемость резанием.
- Эти материалы применяют в качестве конструкционного жаропрочного материала, теплообменников.

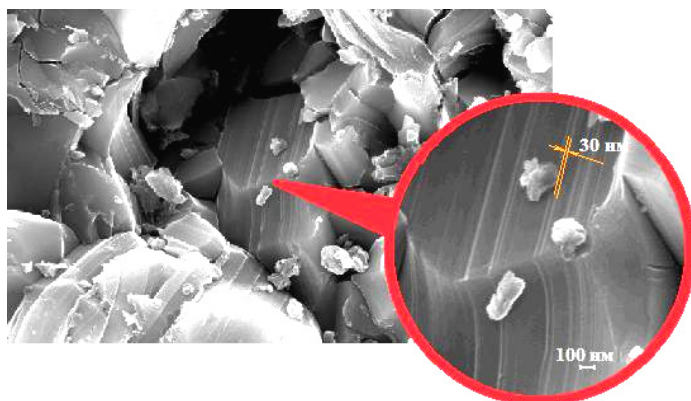


Рис. 3.31. Структура карбосилицида титана

*Технология изготовления керамики:*

- 1) синтез порошков,
- 2) приготовление формовочных масс,
- 3) формование,
- 4) обжиг,
- 5) финишная обработка.

Для достижения повышенного сопротивления хрупкому разрушению керамических материалов необходимо *мелкое зерно* в структуре материала (малые размеры собственных дефектов и торможение трещины).

***Методы получения порошков для технической керамики:***

1. Керамический метод – повторение цикла «обжиг–помол» смеси оксидов.

2. Химические методы:

2.1. Плазмохимический ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  + реакционные газы  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  = карбиды, нитриды  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}_2 + \text{HNO}_3$ ).

2.2. Лазерный.

2.3. Ударно-волновой (алмаз,  $\text{BN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).

2.4. Электровзрыв проводника ( $10^4$ – $10^6$  А/мм<sup>2</sup>) в реакционном газе.

2.5. СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез:

горючее ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) + окислитель ( $\text{Si}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Se}$ ) = продукт реакции + тепловой эффект.

Например:  $\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2 + Q$ .

2.6. Восстановление:

оксид металла + углерод = карбид металла +  $\text{CO}_2$ .

Например:  $\text{WO}_3 + \text{C} = \text{WC} + \text{CO}_2$ .

2.7. Гидротермальный синтез. Химическая реакция при  $T = 100 \dots 70$  °С и  $P$  до 100 МПа.

2.8. Химическое осаждение из растворов солей, в том числе золь-гель технология:

соль + осадитель = гидроксид → сушка →  
→ оксид → восстановление.

Например:  $\text{ZrCl}_4 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{Zr}(\text{OH})_4 \downarrow + \text{Y}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ .

2.9. Механохимический синтез:  $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ .

2.10. Распылительная сушка.

2.11. Криохимический метод (скоростное замораживание растворов солей, удаление льда).

2.12. Прямой синтез из элементов:  $\text{Ti} + \text{N} = \text{TiN}$ .

Технологический процесс получения изделий из керамики включает в себя формование и обжиг.

При *формовании керамики* основным требованием является равномерная укладка частиц без существенных напряжений.

Способы формования:

1. Прессование с пластификатором.
2. Шликерное формование.
3. Инжекционное формование.
4. Изостатическое формование и др.

Кроме традиционного обжига (нагрев и выдержка без давления) могут быть применены горячее прессование или микроволновое спекание.

Для активации спекания используют:

- реакционное спекание,
- жидкофазное спекание,
- уменьшение размеров частиц.

Можно ли ожидать в ближайшем будущем появления принципиально новых керамических материалов? На этот вопрос следует ответить утвердительно. Примером служит полученная сравнительно недавно в Японии сверхпластичная керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, легированного 3 мол. % оксида иттрия.

При специфических условиях подготовки сырья и спекания получается поликристаллический материал с размером кристаллитов 0,3 мкм, который способен деформироваться, вытягиваясь под действием внешних нагрузок вдвое по сравнению с первоначальной длиной. Характерно, что после такой вытяжки керамика имеет прочность, превышающую прочность нитрида кремния, считающегося наиболее перспективным конструкционным материалом. Более того, нитрид и карбид кремния могут деформироваться без разрушения не более чем на 3 %, что в 40 раз меньше, чем созданный сверхпластичный материал на основе твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. Это создает исключительные перспективы применения последнего, делая доступной обработку его такими традиционными в металлообработке приемами, как экструзия, волочение, ковка.

Грандиозные перспективы открыты перед сверхпроводящей керамикой и совсем недавно созданной керамикой с гигантским магнитным сопротивлением, перед новым поколением конструкционной керамики, получившей название синергетической из-за нелинейного эффекта взаимодействия матрицы и наполнителя, давшего возможность производить керамические композиты с рекордно высокой ударной вязкостью.

### 3.4. Методы получения покрытий и пленок

Многие современные и перспективные материалы, особенно градиентные слоистые, получают методами нанесения покрытий. При формировании покрытия между подложкой и слоем возникают характерные для композиционных материалов взаимодействия:

- химическое и диффузионное (обмен веществом),
- механическое (адгезия, изменение поверхностной энергии, межфазная граница),
- физическое («эффекты близости», фазовые переходы, термическое расширение, анизотропное изменение объема элементарной ячейки).

В зависимости от толщины покрытия делятся на толстые (от микрометров до миллиметров) и тонкие (от нанометров до микрометров). Методы получения тех и других различаются (рис. 3.32).

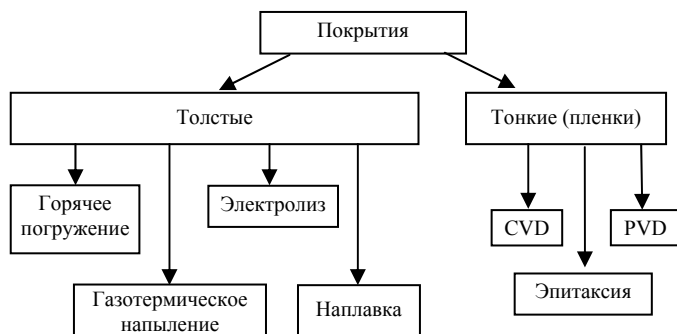


Рис. 3.32. Классификация методов получения покрытий

### 3.4.1. Газотермическое напыление

Под газотермическим напылением (Thermal Spray Coating) понимают совокупность процессов, при которых напыляемый материал расплавляется, диспергируется (распыляется) и переносится на обрабатываемую поверхность посредством газовой струи. При ударе о поверхность частица напыляемого материала мгновенно остывает и деформируется, плотно сцепляясь с ней. Из-за этого газотермические покрытия имеют ленточную или планарную ультрамелкозернистую микроструктуру. Покрытие также может содержать поры, а в случае напыления металлов – частицы их оксидов и нитридов. Классификация методов газотермического напыления в зависимости от источника нагрева приведена на рис. 3.33.

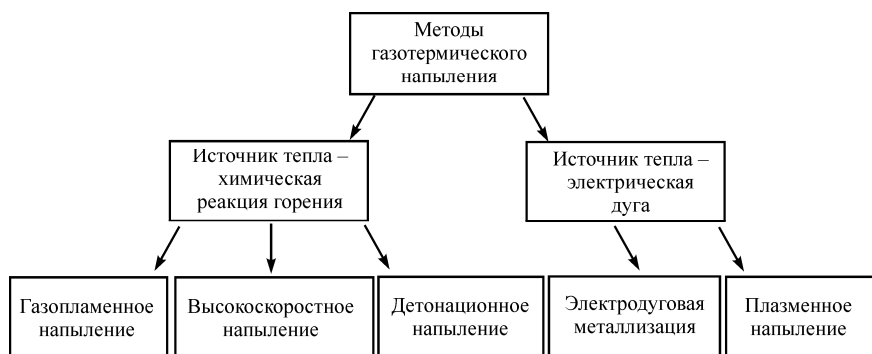


Рис. 3.33. Классификация методов газотермического напыления

**Газопламенное напыление.** Осуществляется с помощью специальной горелки, в которую вдувается воздух (или кислород) и горючий газ (ацетилен, пропан, водород или др.). В зону горения подается напыляемый материал, который расплавляется пламенем горелки, распыляется и переносится газовой струей на обрабатываемую поверхность. Процессы *газопламенного напыления* создают покрытия с относительно высокой пористостью (5–12 %) и невысокой адгезией к подложке.

**Плазменное напыление (*Plasma Spraying*).** При данном способе напыления, источником энергии является электрическая дуга, поджигаемая между двумя электродами. Через область горения дуги продувается инертный газ (как правило, аргон с добавками азота или водорода), который ионизируется и образует плазму. Температура плазмы в области дуги достигает 15 000 °С. В струю плазмы подается порошок напыляемого материала, который расплавляется и переносится на обрабатываемую поверхность. Несмотря на высокие температуры в зоне горения дуги, обрабатываемая поверхность не испытывает сильного нагрева, так как при выходе из области дуги температура резко падает.

Плазменным напылением получают покрытия из никелевых и железных сплавов, карбидов, нитридов, боридов. Чрезвычайно высокая температура плазмы позволяет напылять данным способом огнеупорные керамики, содержащие оксиды алюминия и циркония, и другие тугоплавкие материалы, не поддающиеся распылению другими способами.

**Детонационное напыление (*Detonation Gun, D-Gun*).** Установка для детонационного напыления напоминает пулемет, стреляющий порциями разогретого порошка. В замкнутую камеру сгорания, к которой прикрепляется ствол, подается смесь кислорода и горючего газа, ствол направляют на напыляемую поверхность. Через загрузочное отверстие в камеру подается порошок. Смесь поджигается электрической искрой и взрывается. Раскаленные частицы вместе с продуктами сгорания вылетают на обрабатываемую поверхность. Температура частиц в момент удара достигает 4000 °С. Частота выстрелов – 3–4 в секунду.

Из-за высокой скорости вылета частиц, покрытия, полученные детонационным напылением, обладают высокой прочностью, твердостью и износостойкостью. Детонационным напылением создают покрытия из металлокерамики: карбидов вольфрама, титана и кобальта, нитридов титана и бора, окиси алюминия.

**Высокоскоростное напыление (*High Velocity Oxygen Fuel–HVOF*)**. Это наиболее современные газотермические методы. Принципиально методы HVOF ничем не отличаются от газопламенных, однако, благодаря особенностям конструкции горелки, в них достигаются очень высокие скорости распыления. В камеру под высоким давлением вдуваются кислород и горючий газ. Строго по оси горелки подается порошок напыляемого материала. Смесь расплавленных частиц порошка и продуктов сгорания газов, проходя через сопло, разгоняется до сверхзвуковой скорости и вылетает в направлении подложки. У систем HVOF первого поколения давление в камере сгорания составляло 0,3–0,5 МПа, скорость вылета частиц достигает 450–1000 м/с.

Покрyтия, полученные высокоскоростным методом характеризуются значениями плотности, достигающими 99 % плотности компактного материала, и низким уровнем остаточных напряжений. Поскольку наличие последних является главным фактором, ограничивающим толщину покрытия, HVOF позволяет получать покрытия значительно большей толщины по сравнению с газопламенным напылением. По эксплуатационным характеристикам высокоскоростные покрытия превосходят покрытия, полученные детонационным напылением. В ряде приложений процессы HVOF постепенно вытесняют плазменное напыление.

Ввиду того, что падающие частицы обладают очень большой кинетической энергией, для формирования высококачественных покрытий не требуется их расплавления, что делает данный процесс единственно приемлемым в ряде случаев, например, при напылении металлокерамики.

### **3.4.2. Физические методы осаждения (PVD)**

**Ионное распыление.** Сущность процесса: распыляемую мишень из наносимого материала располагают на катоде. На другом электроде на расстоянии в несколько сантиметров от катода устанавливают детали (подложки) (рис. 3.34).



Камеру вакуумируют, а затем наполняют рабочим газом (чаще всего аргоном) до давления 1,33 Па. На электрод с подложки подают отрицательный потенциал, зажигают газоразрядную плазму и бомбардировкой ионами производят очистку их от поверхностных загрязнений. Далее отрицательный потенциал прикладывают к мишени и распыляют ее. Распыляемые частицы движутся через плазму разряда, осаждаются на деталях и образуют покрытие. Большая часть энергии ионов, бомбардирующих мишень (до 25 %), переходит в тепло, которое отводится водой, охлаждающей катод.

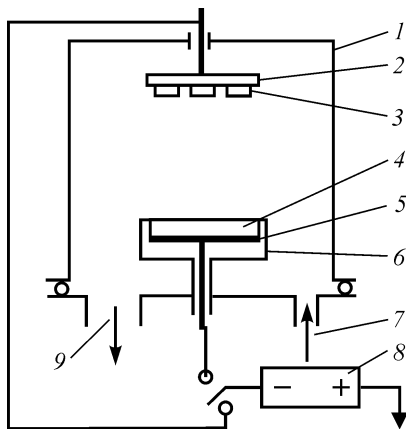


Рис. 3.34. Схема ионного распыления: 1 – камера; 2 – подложкодержатель; 3 – детали (подложки); 4 – мишень; 5 – катод; 6 – экран; 7 – подвод рабочего газа; 8 – источник питания; 9 – откачка

Широкое применение ионного распыления ограничивают следующие факторы:

- высокий вакуум,
- высокий расход энергии,
- сложность и дороговизна оборудования,
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология,
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса,
- послойная сборка (гетеро)структур, структурный дизайн.

### ***Методы вакуумной ионно-плазменной технологии:***

#### **1. Модифицирование поверхностных слоев:**

- ионно-диффузионное насыщение (ионное азотирование, науглероживание, борирование и др.);
- ионное (плазменное) травление (очистка);
- ионная имплантация (внедрение);

- отжиг в тлеющем разряде.

## 2. Нанесение покрытий:

- полимеризация в тлеющем разряде;
- ионное осаждение (в триодной распылительной системе, диодной распылительной системе, с использованием разряда в полном катоде);
- электродуговое испарение;
- ионно-кластерный метод;
- катодное распыление (на постоянном токе, высокочастотное);
- химическое осаждение в плазме тлеющего разряда.

Нагрев испаряемого вещества может осуществляться:

- за счет выделения джоулева тепла при прохождении электрического тока через испаряемый материал или через испаритель;
- в результате бомбардировки поверхности металла ускоренным потоком электронов (электронно-лучевой нагрев) или квантами электромагнитного излучения (лазерный нагрев);
- высокочастотным электрическим магнитным полем (индукционный нагрев);
- электрической дугой.

**Нанесение дуговых ионно-плазменных покрытий.** Сущность метода: при зажигании вакуумной дуги происходит контракция на мишени катода с образованием катодного пятна, из которого выходит пар испаряемого материала, ионизирующийся в электрическом поле вблизи катода (рис. 3.35). Образующаяся при этом плазма

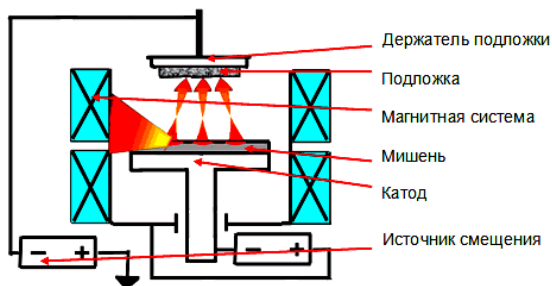


Рис. 3.35. Схема нанесения дуговых ионно-плазменных покрытий

практически полностью ионизирована и состоит из многозарядных ионов и капельной фазы материала мишени, доля которой у легкоплавких металлов составляет  $\approx 10\%$ , а у тугоплавких металлов  $\approx 1\%$ .

**Магнетронное распыление.** Основными элементами магнетрона является катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между системами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля к распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмиттированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем, и им сообщается сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхностей мишени (рис. 3.36).

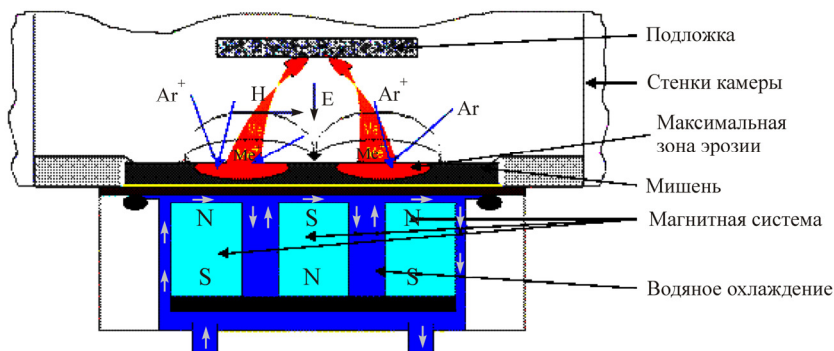


Рис. 3.36. Схема магнетронного распыления

Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим их на катод, а с другой стороны поверхностью мишени, их отталкивающей. Электрон цир-

кулирует в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых он потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадает на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности ионной бомбардировки мишени и значительному росту скорости осаждения покрытия.

***Ионное осаждение покрытий.*** Осаждаемая пленка подвергается интенсивному воздействию ионного компонента корпускулярного потока, обеспечивающего изменения в структуре и свойствах как переходной зоны, так и самого покрытия. Такой результат возможен либо при высокой степени ионизации корпускулярного потока (газообразного или металлического) осаждаемого вещества, либо при высокой энергии ионного компонента корпускулярного потока.

По типу источника генерации металлического компонента потока различают ионно-термические системы распыления и холодные системы. В первых системах перевод переносимого материала из твердого в парообразное состояние осуществляется в результате термического нагрева, во вторых – в результате распыления с поверхности холодной мишени (катода).

***Ионно-диффузионное насыщение.*** Система ионного насыщения представляет собой вакуумную камеру, в электрическом плане реализующую двухэлектродную схему: катод–электрод с деталями; второй электрод (анод) – заземленный корпус вакуумной камеры. Для проведения процесса ионам насыщения в вакуумную камеру подается легирующий материал (элемент или химическое соединение) в газообразном (парообразном) состоянии, а к деталям прикладывается отрицательный потенциал 300–1000 В. Поверхность детали бомбардируется положительными ионами легирующего элемента из газоразрядной плазмы, что позволяет значительно сократить длительность процесса насыщения поверхности.

**Ионное легирование (имплантация).** При имплантации тонкий поверхностный слой насыщается элементом, потоком ионов которого поверхность обрабатывается (бомбардируется). Имплантированный элемент может входить в кристаллическую решетку основы в виде твердого тела или образовывать очень мелкокристаллические выделения химических соединений с компонентами материала основы. Кроме того, при внедрении иона в кристаллической решетке инициируется смещение атомов, приводящих к образованию большого количества дефектов кристаллической решетки. Толщина этого насыщенного дефектами и вследствие этого упрочненного слоя во много раз превышает глубину проникновения ионов. Толщина модифицированного слоя составляет несколько микрон.

### 3.4.3. Эпитаксия

Это ориентированный рост одного кристалла на поверхности другого (подложки). Различают гетероэпитаксию, когда вещества подложки и нарастающего кристалла различны, и гомоэпитаксию (автоэпитаксию), когда они одинаковы. Эпитаксия особенно легко осуществляется, если разность постоянных обеих решеток не превышает 10 %. При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотноупакованные плоскости и направления. При этом часть плоскостей одной из решеток не имеет продолжения в другой. Края таких оборванных плоскостей образуют так называемые дислокации несоответствия.

Эпитаксия происходит таким образом, чтобы суммарная энергия границы, состоящей из участков подложка–кристалл, кристалл–среда и подложка–среда, была минимальной. У веществ с близкими структурами и параметрами (например, Au и Ag) образование границы сопряжения энергетически невыгодно и нарастающий слой имеет в точности структуру подложки (псевдоморфизм). Помимо структурно-геометрического соответствия, сопряжение данной пары веществ при эпитаксии зависит от температуры процесса, степени пересыщения (переохлаждения) кристаллизующегося вещества в среде, от совершенства подложки, чистоты ее поверхности и других усло-

вий кристаллизации. Для разных веществ и условий существует так называемая эпитаксиальная температура, ниже которой нарастает только неориентированная пленка. Процесс обычно начинается с возникновения на подложке отдельных кристалликов, которые, срастаясь (коалесцируя) друг с другом, образуют сплошную пленку. На одной и той же подложке возможны разные типы нарастания, например:  $[100] (100) \text{ Au} // [100] (100) \text{ NaCl}$  и  $[110] (111) \text{ Au} // [110] (100) \text{ NaCl}$ .

*Условия эпитаксиального роста:*

- близость параметров решетки,
- близость коэффициентов термического расширения,
- химическая совместимость,
- термическая совместимость,
- отсутствие фазовых переходов.

Графоэпитаксия – ориентированный рост на кристаллографически соответствующем растущим кристаллам по симметрии расположения и профилю рельефе (рис. 3.37). Микроструктура полученных пленок показана на рис. 3.38.

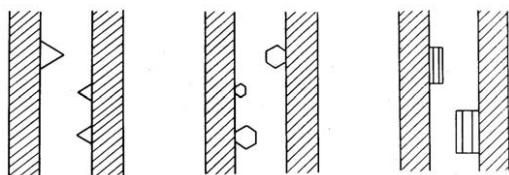


Рис. 3.37. Механизм ориентированного роста пленок полупроводников/люминофоров

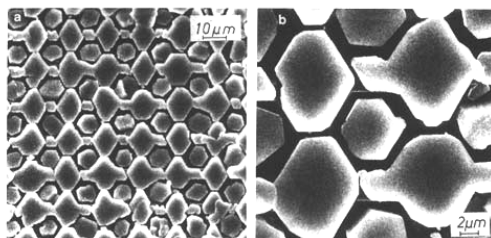


Рис. 3.38. Микроструктура пленок ZnS на аморфной подложке

Преимущества метода эпитаксии:

- оптимален для получения тонких пленок;
- имеет много гибких модификаций
- может ориентировать до 100 % растущих кристаллитов;
- применим для получения сплошных слоев.

### 3.4.4. Химическое осаждение (CVD)

CVD-процесс (химическое парофазное осаждение) (англ. *Chemical vapor deposition*) – химический процесс, используемый для получения высокочистых твердых материалов. Процесс часто используется в индустрии полупроводников для создания тонких пленок. Как правило, при процессе CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество. Часто образуется также газообразный продукт реакции, выносимый из камеры с потоком газа. С помощью CVD-процесса производят материалы различных структур: монокристаллы, поликристаллы, аморфные тела и эпитаксиальные. Примеры материалов: кремний, углеродное волокно, углеродное нановолокно, углеродные нанотрубки, SiO<sub>2</sub>, вольфрам, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы.

Процессы различаются по способам запуска химических реакций и по условиям протекания процесса.

#### **Классификация по давлению:**

1. CVD при атмосферном давлении (англ. Atmospheric Pressure chemical vapor deposition (APCVD)).

2. CVD при пониженном давлении (англ. Low pressure chemical vapor deposition (LPCVD)). Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведет к более равномерному осаждению пленки на подложку. Большинство современных CVD-установок – LPCVD либо UHV CVD.

3. Вакуумный CVD (англ. Ultra high vacuum chemical vapor deposition (UHVCVD)) – CVD-процесс проходит при очень низком давлении, обычно ниже  $10^{-6}$  Па ( $\approx 10^{-8}$  мм рт. ст.).

***Плазменные методы:***

1. CVD активированный микроволновой плазмой (англ. Microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD)).

2. Усиленный плазмой CVD (англ. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)) – CVD-процесс, который использует плазму для увеличения скорости реакции прекурсоров. PECVD работает при более низких температурах, что критично при производстве полупроводников.

3. Атомно-слоевое CVD (англ. Atomic layer CVD (ALCVD)) – формирует последовательные слои различных материалов для создания многоуровневой кристаллической пленки.

4. CVD сгорания (англ. Combustion Chemical Vapor Deposition (CCVD)) – процесс сгорания в открытой атмосфере.

5. CVD с горячей нитью (англ. Hot wire chemical vapor deposition (HWCVD)) – также известен как каталитический CVD (англ. Catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD)) или горяченаполненный CVD (англ. hot filament CVD (HFCVD)). Использует горячий носитель для ускорения реакции газов.

6. Металлоорганический CVD (англ. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)) – CVD-процесс, использующий металлоорганические прекурсоры.

7. Гибридное физико-химическое парофазное осаждение (англ. Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition (HPCVD)) – процесс, использующий и химическую декомпозицию прекурсора, и испарение твердого материала.

8. Быстродействующее термическое химическое парофазное осаждение (англ. Rapid thermal CVD(RTCVD)) – CVD-процесс, использующий лампы накаливания или другие методы быстрого нагрева подложки. Нагрев подложки без разогрева газа позволяет сократить нежелательные реакции в газовой фазе.

9. Парофазная эпитаксия (англ. Vapor phase epitaxy (VPE)).



Методом CVD получают, например, нитрид кремния, который часто используют как изолятор и химический барьер при производстве интегральных микросхем. Используют следующие две реакции:

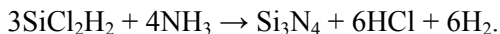
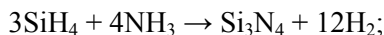


Схема одного из вариантов процесса получения стекловолокна показана на рис. 3.39. CVD-процесс заключается в осаждении стеклообразующего и легирующего окислов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$ , соответственно) на внутреннюю поверхность подложки, в качестве которой используется кварцевая опорная трубка.

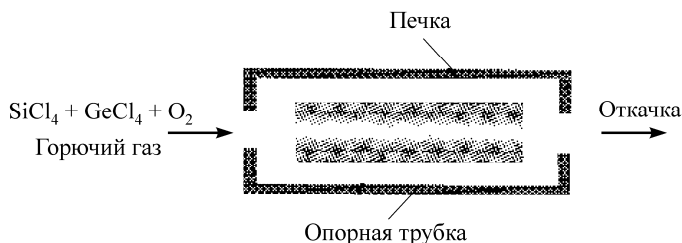
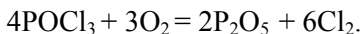
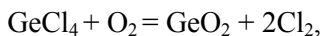
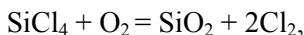


Рис. 3.39. Схема процесса внутреннего химического парафазного осаждения, примененного в компании Corning при изготовлении заготовок оптического волокна

Стеклообразующие окислы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  образуются в результате гидролиза при высокой температуре печи, горелки. Для этого в горелку подается смесь паров хлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  и галогенов легирующих примесей ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  и т.д.), а также очищенный и осушенный кислород.

В зоне нагрева кварцевой трубки происходят реакции окисления галогенидов кремния и легирующих компонентов:



Образующийся в процессе хлор и излишки кислорода откачивают из зоны реакции.

Продукты гидролиза прокачивались через опорную трубку, нагретую в печи до температуры, необходимой для получения стеклообразующих слоев окислов  $\text{SiO}_2$  с легирующими примесями на внутреннюю поверхность трубки. Меняя концентрацию легирующих хлоридов, можно менять величину показателя преломления наносимых слоев и создавать заготовки с заданным профилем. После нанесения нужного числа слоев опорная трубка нагревалась до температуры плавления кварцевого стекла и схлопывалась под действием сил поверхностного натяжения в сплошную заготовку.

*Стадии синтеза при CVD:*

1. Испарение (необходим контроль состава пара).
2. Транспорт (необходим выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе).
3. Осаждение (необходим контроль температуры, давления  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , скорости осаждения).

*Преимущества CVD:*

- универсальность (почти любой состав пленок);
- гибкость процесса;
- возможность нанесения одно- и двухсторонних пленок на детали сложной формы и большой площади;
- возможность достижения высоких скоростей осаждения (до нескольких миллиметров в час) при сохранении высокого качества пленки;
- переход от высоковакуумной аппаратуры к проточным установкам, простота и дешевизна оборудования.

*Недостатки CVD:*

- «симбиотическая» проблема выбора подложек;
- управление катионной и анионной стехиометрией пленки (температура, давление  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , несколько источников, аэрозольная доставка, ленточный испаритель);
- целенаправленный поиск веществ с высокой и воспроизводимой летучестью;
- создание оптимальной морфологии пленки.

*Дефекты пленок:*

- химическое загрязнение материалом подложки;
- загрязнение веществом газовой атмосферы (CVD);
- включения посторонних фаз;
- дислокации, напряжения;
- границы зерен, разориентация;
- двойниковые дефекты;
- структуры срастания.

### **3.4.5. Новые методы получения пленок**

В настоящее время для получения пленок используются новые методы:

- жидкостная самосборка,
- трафаретная печать,
- графотекстурирование,
- метод самособирающихся слоев и др.

**Жидкостная самосборка.** Суть метода самосборки заключается в том, что УФ-активный полимер, олигомеры или мономеры которого полимеризуются при облучении УФ, пропускают вдоль канала, форма которого в разрезе напоминает направляющее монорельсовой дороги. Получив однократной засветкой раствора олигомеров полимерный «островок» заданной с помощью диафрагмы формы, можно с помощью тока жидкости передвигать микроустройства дальше по миниатюрному «конвейеру».

Возможно создание 1D и 2D массивов, состоящих из полученных с помощью облучения ультрафиолетом «микропоездов», которые сцепляются как кусочки пазла.

После отработки методики принимаются за более сложную работу – составление композиций из «разноцветных» компонентов и размещение клеток и промышленно выпускаемых чипов по заданным позициям.

Разработанная технология позволит в самое ближайшее время снизить издержки существующих производств, упростить сборку

микросхем и наладить выпуск осветительных панелей на основе квантовых точек, упаковывать микрочипы, размеры которых  $100 \times 100$  мкм. Данный вид упаковки может быть применен при создании LED-панелей для равномерного и яркого освещения (например, в операционных, школах, квартирах).

**Трафаретная печать** – это метод получения металлических и керамических слоев на подложке. Например, образцы электронных компонентов с минимальной шириной около 2 мкм получены нанесением концентрированной краски из наночастиц серебра на полупроводниковые, пластиковые и стеклянные подложки (рис. 3.40). В отличие от чернильной и трафаретной печати данный подход дает возможность не только печатать микроэлектроды в плоскости подложки, но и непосредственно пересекать существовавшие до этого структуры через формирование перекрывающихся арок. В традиционных схемах обычно требуются изоляционные слои или обводные матрицы электродов.

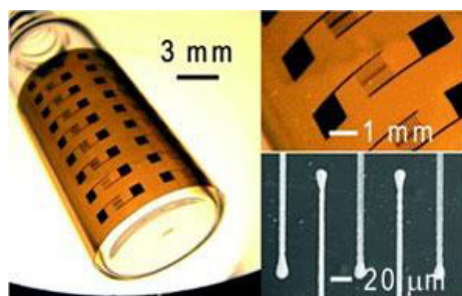


Рис. 3.40. Печать гибких серебряных микроэлектродов на полиимидной подложке (Jennifer Lewis)

Для производства печатных схем сначала готовят высококонцентрированную краску из наночастиц серебра. Затем краска выдавливается на рабочую поверхность через отверстие цилиндрического наконечника, установленного в трехосной системе микропозиционирования, которая, в свою очередь, управляется с помощью компьютерной программы.

В первой фазе печати наночастицы, нанесенные на подложку, пока не соединены. Соединение происходит в тот момент, когда напечатанная структура нагревается до 150 °С и выше. Во время термоотжига наночастицы сплавляются во взаимосвязанную структуру. Благодаря умеренной температуре обработки печатные структуры совместимы с гибкими органическими основами.

В отличие от традиционных технологий новый подход позволяет соединять микроскопические серебряные провода с миниатюрными электронными устройствами с минимальным контактным давлением. По мнению разработчиков, новый метод является наиболее универсальным на настоящий момент времени, позволяя создавать высокоинтегрированные структуры, включающие в себя элементы различных материалов, применяемых в электронике, на широком спектре подложек. Разработанный метод изотропной печати позволяет преодолеть многие ограничения традиционных технологий, используемых в печатной электронике.

При получении высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  суспензия дисперсного порошка со связкой наносится на подложку через трафарет, подвергается сушке и отжигу. На рис. 3.41 показаны «кресты» из  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ , пропитанные расплавом, и закристаллизованные пластинчатые кристаллиты ВТСП  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ .

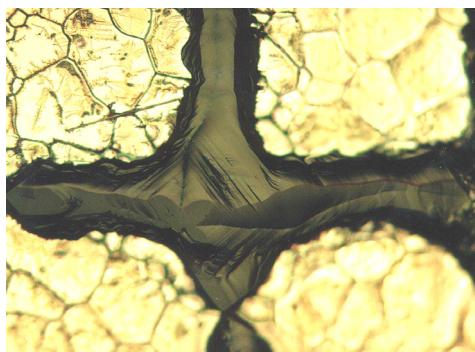


Рис. 3.41. Структура кристаллов, полученная трафаретной печатью

**Графотекстурирование.** Высокая анизотропия свойств ряда функциональных материалов требует создания двуосно-текстурированных слоев, а для некоторых применений еще и на гибких длиннономерных подложках. Типичный пример – высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), разориентация кристаллитов которых на  $5\text{--}10^\circ$  может привести к падению транспортного критического тока на порядки величин.

Перспективные ВТСП устройства – тоководы, ограничители токов – требуют высоких абсолютных значений тока. Естественный компромисс между высоким удельным и абсолютным значением тока достигается в толстых ВТСП пленках. Важно найти подходящий способ текстурирования. Наиболее популярный в настоящее время метод эпитаксии эффективен лишь для тонких ( $\approx 1$  мкм) пленок при использовании дорогих монокристаллических подложек. Кроме того, методы осаждения тонких пленок сами по себе достаточно дороги и трудоемки.

Улучшает (но при этом и осложняет) ситуацию использование расплавных методов для формирования крупнокристаллическости толстых пленок. С одной стороны, агрессивная среда (в случае ВТСП – купратный расплав), конечно же, не должна взаимодействовать с материалом подложки. Но, с другой стороны, именно наличие жидкой фазы обеспечивает рост и взаимную подстройку кристаллитов. Для текстурирования толстых ( $\approx 50\text{--}100$  мкм) пленок использовали гибридный подход – ориентирующее влияние подложки (формально аналогичное эпитаксии тонких пленок) и формирование крупных зерен из расплава (стандартно используемое при синтезе объемных материалов). Оригинальность методики в том, что соответствующий симметричный рельеф, повторяющий симметрию (канавки или квадратная насечка) и типичный размер (0,1–1 мм) кристаллизующейся фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ , формировали искусственно на поверхности ленточной подложки из достаточно дешевого промышленного поликристаллического нетекстурированного серебра. Создание такого поверхностного рельефа обеспечивает взаимную ориентацию в определенной плоскости до 90 % растущих из расплава кристаллитов

ВТСП. На рис. 3.42 показана кристаллическая структура, полученная графотекстурированием.

В основе метода лежит целый ряд физико-химических явлений:

- специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава;
- капиллярные эффекты;
- эффекты кристаллизационного давления;
- топографическое влияние стенок элементов рельефа.

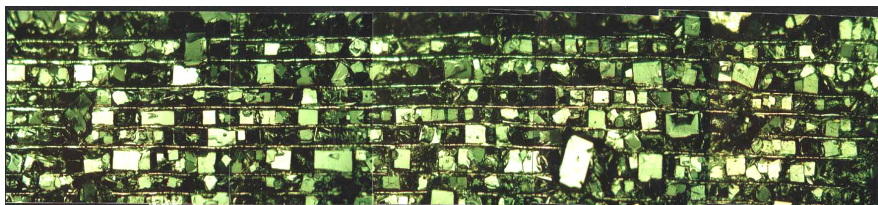


Рис. 3.42. 75 % кристаллов ВТСП  $YBa_2Cu_3O_5$  полностью ориентированы

По аналогии с известным для тонких пленок термином «графо-эпитаксия» разработанный прием получил название «графотекстурирование». Процесс достаточно универсален и позволяет текстурировать совершенно различные материалы на практически произвольных подложках. При детальной и тщательной проработке он может привести к полному текстурированию материала поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения искусственных элементов рельефа. На рис. 3.43 показан механизм графотекстурирования.

*Условия графотекстурирования:*

- соответствующий по симметрии рельеф (ось второго порядка, пластинки);
- соответствие размеров кристаллов и элементов рельефа (около 100 мкм);
- геометрические ограничения роста (две параллельные стенки);
- контроль зародышеобразования (вблизи элементов рельефа).

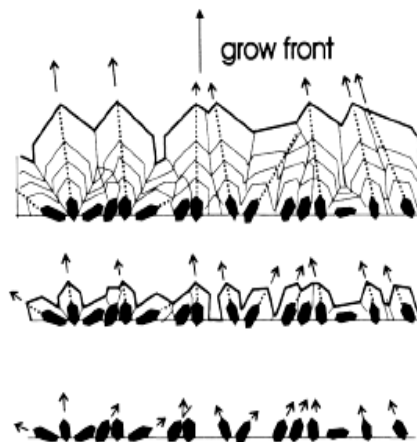


Рис. 3.43. Механизм направленного роста кристаллов (графотекстурирование) (стрелками показано направление роста)

По всей видимости, эпоха «самосборки» функциональных материалов на разных уровнях (от молекулярного до субмиллиметрового) приближается большими шагами. Это явление называют разными именами: «графоэпитаксия», «графотекстурирование», флюидная самосборка, микрореплики. Однако, вероятно, недалек тот день, когда подобные наукоемкие «гибридные» технологии начнут приносить дивиденды. А пока «самосборка» представляет собой перспективную область исследований для специалистов самого различного профиля.

### Контрольные вопросы

1. Какие методы получения порошков металлов и керамики вы знаете?
2. Какие операции входят в основную технологическую схему порошковой металлургии?



3. Дайте классификацию порошковых материалов и опишите их свойства.

4. Назовите виды формования порошков, сущность и процессы, происходящие при прессовании порошков.

5. Объясните сущность и цели спекания.

6. Какие физико-химические процессы происходят при спекании порошков?

7. Назовите области применения керамических материалов.

8. Как классифицируют по составу и структуре керамические материалы?

9. Охарактеризуйте функциональные свойства и назовите области применения керамических материалов.

10. Какие операции включает в себя технология производства керамических материалов?

11. Опишите технологии нанесения газотермических покрытий, свойства и области применения материалов с покрытиями.

12. Какие физические методы нанесения покрытий вы знаете?

13. Какие химические методы получения пленок и области применения вы знаете?

14. Какие новые методы получения пленок разработаны?

## Глава 4

# СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 4.1. Классификация технологий изготовления пористых материалов

Пористые материалы по составу классифицируют на металлические и неметаллические (керамические, органические); синтетические и природные. Преимуществами пористых металлических и керамических материалов являются их прочность, негорючесть, негигроскопичность, способность к многократной регенерации пористой структуры, широкий диапазон рабочих температур, экологичность утилизации.

По функциональным свойствам пористые материалы разделяют на проницаемые (способные пропускать жидкости или газы) и непроницаемые, основными свойствами которых является низкий удельный вес. Непроницаемые пористые металлические материалы называют еще металлическими пенами.

Разработанные технологии изготовления пористых металлических материалов показаны на рис. 4.1. Они могут быть классифицированы по агрегатному состоянию исходного вещества.

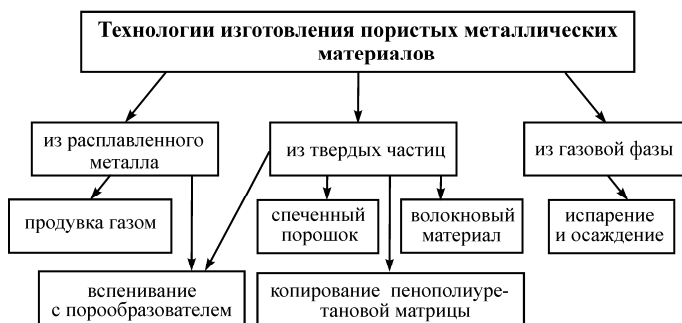


Рис. 4.1. Классификация методов получения пористых металлических материалов

Для получения керамических пористых материалов используются методы спекания свободно насыпанного порошка и метод копирования матрицы.

#### **4.1.1. Свойства и технологии получения металлических пен из расплавов и газовой фазы**

Структура, состоящая из металла и содержащая большое количество наполненных газом пор (75–95 % ее объема), называется металлической пеной.

***Вспенивание расплава газом.*** В расплав металла, например, алюминия вдувается с помощью импеллера газ. Возникающая на поверхности пена снимается конвейерной лентой в виде вспененной плиты, пористость которой может варьироваться от 80 до 97 %. Для повышения вязкости расплава вводят добавки (например, частицы оксида алюминия и карбида кремния).

Недостатки метода – неравномерная и нерегулируемая пористая структура (содержание и размеры пор).

***Вспенивание расплава с удаляемым порообразователем.*** Сущность известного с давних пор способа состоит в заливке капсулы с наполнителем расплавленным металлом. После удаления наполнителя остается тело с открытыми порами, соединенными между собой. Путем выбора наполнителя можно варьировать плотность материала и морфологию пор в широких пределах. Наполнители – измельченная бумага, канифоль, растительные остатки и др.

Процесс производства подразделяется на следующие 4 стадии:

1. Подготовка наполнителя. При этом предпочтительно применять неорганические гранулы, но можно также использовать засыпку из органических материалов.

2. Инфильтрация засыпки наполнителя металлом. Чтобы обеспечить сквозное заполнение промежутков между гранулами, инфильтрацию проводят под повышенным давлением или под разрежением.

3. Удаление материала наполнителя путем растворения или выбивания.

4. Обточка полученной пористой заготовки, резка на требуемые размеры или другая механообработка.

Пористые литые изделия, содержащие пустоты в виде газовых раковин и каналов разнообразной формы, можно получить из различных металлических и неметаллических материалов (чугуна, стали, медных, алюминиевых сплавов, силикатных, высокоглиноземистых, стекловидных составов, пластмасс). Форма, размеры, масса литых пустотелых изделий могут быть такими, какие требуются.

Недостаток метода – трудоемкость удаления твердого порообразователя.

*Получение пористого материала из газовой фазы.* Сущность процесса получения пористых металлов заключается в термическом испарении металлов в инертных газах при давлении порядка 0,3–3,0 мм рт. ст. и осаждении паров металла на подложку в виде пористой пленки.

#### **4.1.2. Получение металлических пен из порошков**

О пористых металлах заговорили еще в 1990-х гг. Считалось, что отличительной чертой такого материала является низкая плотность: 0,4–1 г/см<sup>3</sup>. В силу особенностей своей структуры металлическая пена способна поглощать большое количество энергии при относительно низком уровне напряжения. Технология обеспечила возможность сочетания различных металлов и получения изделий разнообразной формы. Исследования осуществлялись с алюминием, но возможно получение пены из олова, цинка, бронзы, свинца, латуни и других металлов.

Наибольшее распространение получила разработанная институтом Фраунгофера порошковая технология производства пеноалюминия (рис. 4.2).

В качестве исходного материала используются порошки алюминия или алюминиевых сплавов, которые смешиваются с порофором (веществом, при нагреве выделяющим газовую составляющую), например гидридом титана. Доля порофора незначительна и составляет, как правило, менее 1 %.

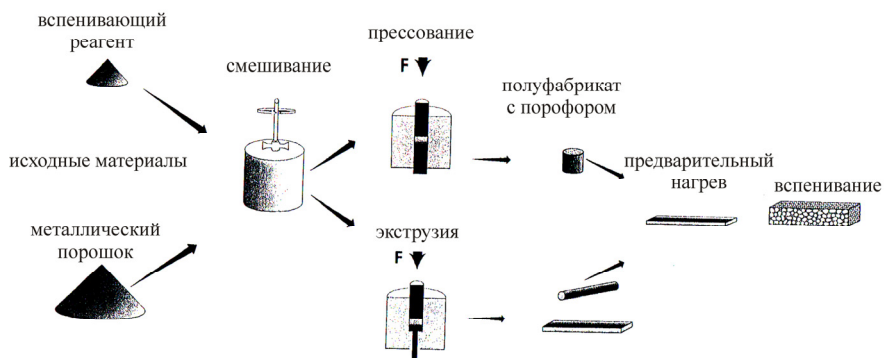
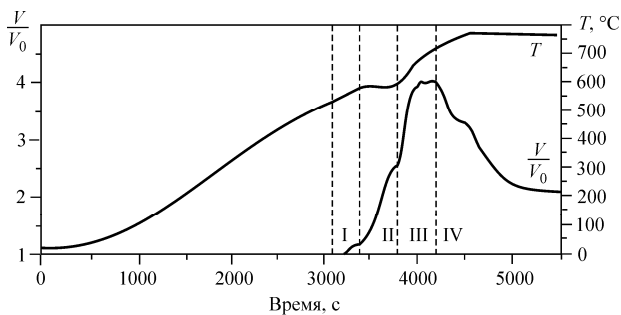


Рис. 4.2. Технологическая схема производства металлических пен из порошков металлов и порофоров

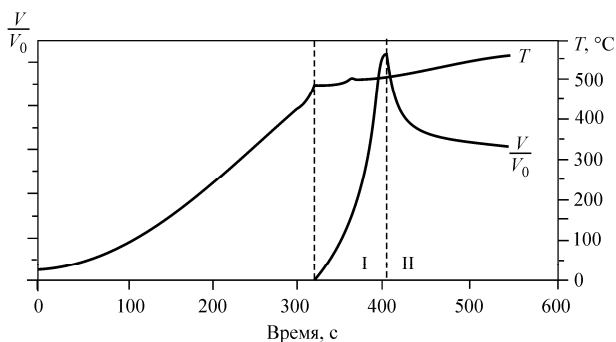
Подготовленная смесь уплотняется путем горячего прессования. Предварительная заготовка имеет вид прутка или профиля. Заготовка внешне не отличается от обычного металла и может в дальнейшем деформироваться в полуфабрикат прокаткой или прессованием в зависимости от вида конечного вспененного изделия. Полученный полуфабрикат подвергается операции вспенивания путем нагрева до температуры, близкой к температуре плавления используемого сплава.

В этих условиях выделяющийся при термическом разложении порофора газ образует в металле пенную структуру. В результате содержащийся в соединении газообразный водород освобождается и вспенивает жидкий металл. Последний поднимается, как дрожжевое тесто: объем образующегося материала, состоящего на 85 % из воздуха и на 15 % из металла, в 5 раз превышает исходный. После достижения желаемого увеличения объема процесс заканчивается охлаждением материала, и пенная структура стабилизируется (рис. 4.3).

Структуры пен показаны на рис. 4.4. Можно также изготовить трехслойные (сандвичевые) структуры, в которых внешние слои состоят из сплошного металла (например, алюминиевого сплава), а сердцевина – из пеноалюминия (рис. 4.5).

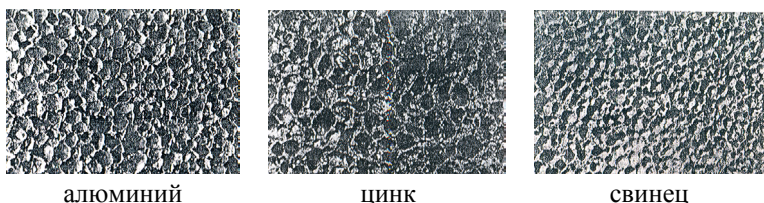


*a*



*б*

Рис. 4.3. Кинетика расширения брикетов из порошков сплавов алюминий–кремний (*a*) и цинк–медь (*б*). Стадии процесса: I – терморасширение; II – начало разложения порофора; III – наибольший объем; IV – выход газа из металла



алюминий

цинк

свинец

Рис. 4.4. Пены из различных металлов

Недостаток метода – ограничение по числу систем, заключающееся в подборе пары металл–порофор. Выбирать надо тот порофор, температура разложения которого немного ниже температуры плавления металла.



Рис. 4.5. Композитные изделия из листового каркаса и вспененной сердцевины

### 4.1.3. Получение проницаемых пористых материалов из порошков и волокон

В зависимости от способа производства пористые материалы получают с пористостью до 98 % и размером пор от долей микрометра до нескольких миллиметров. Для каждого способа производства с учетом характеристик исходного материала имеется определенная возможность получать материалы с различными размерами, геометрией пор и пористостью (рис. 4.6 и 4.7).

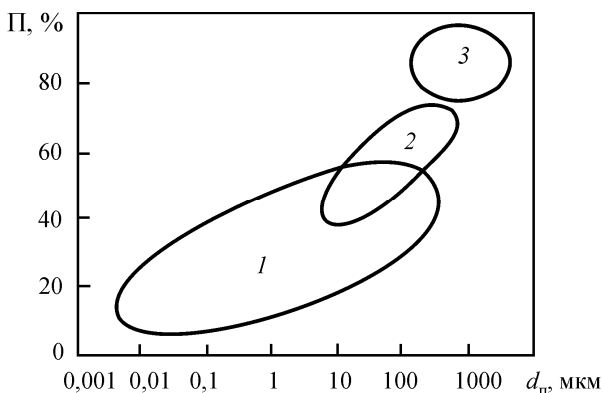


Рис. 4.6. Диапазоны значений пористости: 1 – пористых материалов из порошков; 2 – пористых материалов из волокон; 3 – ячеистых материалов

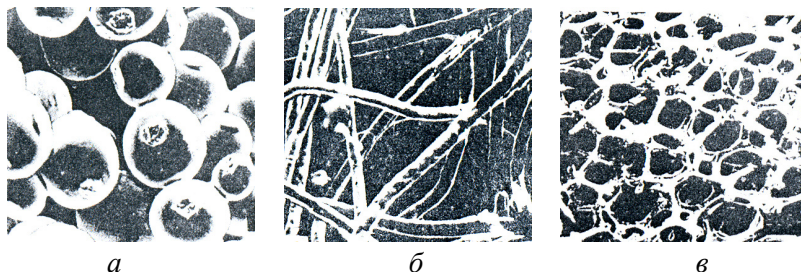


Рис. 4.7. Топография структур пористых порошковых (а), волоконных (б) и ячеистых (в) материалов

**Способы производства пористых изделий из порошков.** Технология изготовления пористых металлов из металлических порошков и волокон включает в себя формование и спекание.

Для *формования* пористых порошковых материалов применяют следующие методы:

- свободную насыпку порошка в формы,
- прессование в пресс-формах при относительно небольших давлениях,
- гидростатическое формование в эластичных оболочках,
- прокатку порошков,
- вибропрессование,
- шликерное формование,
- мундштучное формование,
- гидродинамическое формование,
- магнитно-импульсное формование,
- осаждение порошка из суспензии на органический или неорганический носитель.

Методы формования подразделяются на две группы: с приложением и без приложения давления. К первой группе относятся: статическое прессование, гидростатическое или гидродинамическое прессование, мундштучное прессование и прокатка. Ко второй – свободная засыпка порошка в форму, шликерное литье.

Основные требования, которые предъявляются к формованию при изготовлении пористых материалов, связаны с получением изде-



лий заданных форм и размеров с требуемой пористостью и обеспечением равномерного или заданного распределения пористости и соответственно проницаемости.

Статическим прессованием изготавливают пористые материалы простейшей формы в виде диска, конуса, втулки, чечевицы и т.п. Достоинства: высокая точность размеров и большая производительность. Недостатки: неравномерность проницаемости и ограниченность форм и размеров. Для увеличения пористости и облегчения прессования труднопрессуемых порошков к металлическим порошкам добавляют специальные наполнители, удовлетворяющие следующим требованиям: не быть гигроскопичными, не разлагаться при комнатной температуре, не вступать в химическое взаимодействие с металлическим порошком во время смешивания и прессования, разлагаться при температуре меньшей температуры спекания, не оставлять продуктов разложения в порах заготовки после спекания. В качестве наполнителя используют поливиниловый спирт, парафин, двууглекислый аммоний, четыреххлористый аммоний и др. Количество наполнителя обычно составляет 3–10 % от массы металлического порошка.

Гидростатическое или гидродинамическое прессование заключается во всестороннем обжатии жидкостью металлического порошка, заключенного в металлическую оболочку. Этими методами удается получить пористые материалы в виде длинных труб, труб с дюнышкой и фланцем с равномерной пористостью. Обычно давление прессования составляет 100–200 МПа. Достоинства: получение тонкостенных изделий и изделий больших размеров, равномерное распределение пористости. Недостаток – невысокая производительность.

Методом мундштучного прессования изготавливают пористые трубы диаметром до 100 мм и длиной до 1 м с пористостью 50–60 %. Для этой цели подготавливают шликер из порошка на крахмальном клейстере. Суспензию экструдируют под прессом в трубу необходимого диаметра и длины. После сушки трубы спекают в защитной атмосфере. Недостатки метода – необходимость введения пластификатора и ограниченность формы.

В промышленности используется метод формирования металлических порошков прокаткой. Этот процесс состоит в непрерывном уплотнении порошка между вращающимися валками. По сравнению со статическим прессованием прокаткой можно получить изделия больших размеров по длине и ширине. Кроме того, мощность станков для прокатки меньше мощности прессов, а производительность их выше.

Свободная засыпка порошка в форму – простейший способ формирования пористых проницаемых материалов (ППМ) без приложения давления. Для лучшего заполнения форм порошком, устранения «арочного эффекта», а также с целью получения ППМ с равномерной пористостью форму при засыпке подвергают вибрации (вручную или на вибровстряхивателе). Основное требование к материалу формы – отсутствие взаимодействия с материалом порошка при температуре спекания. Для порошков цветных металлов применяют стальные или графитовые формы, а для черных металлов – керамические. Предотвращению припекания частиц порошка к стенкам формы способствует их покрытие подходящей суспензией, например, глинозема с водой и последующей сушке. Теоретически габариты заготовок, сформированных свободной засыпкой порошка в формы, не ограничены – они определены размерами пространства печей спекания.

Шликерным литьем изготавливают пористые детали сложной формы.

*Спекание* пористых материалов, изготовленных из металлов, сплавов или металлоподобных соединений, осуществляется в вакууме или в защитной атмосфере водорода, диссоциированного аммиака, конвертированного природного газа, эндогаза без расплавления.

***Получение волоконных материалов.*** Технология включает в себя следующие стадии:

- 1) изготовление волокна;
- 2) формирование волокон – прокатка, прессование, войлокование (жидкостное, воздушное, вибрационное, в магнитном или электрическом полях) или плетение;
- 3) спекание.

*Изготовление волокна.* Волокна могут быть получены волочением проволоки, однако для многих малопластичных сплавов и керамики этот вариант неприемлем.

Одной из распространенных технологий получения волокон (как металлических, так и керамических) является экстракция из расплава с помощью вращающегося охлаждаемого диска-кристаллизатора (рис. 4.8–4.10).

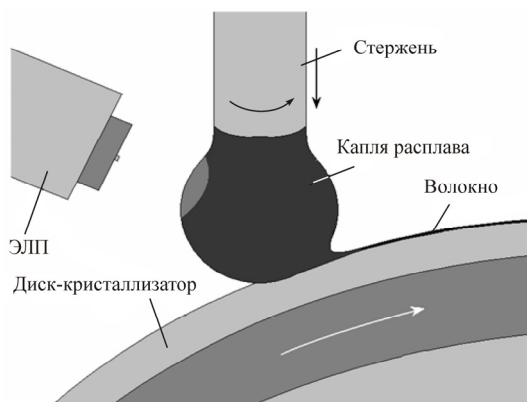


Рис. 4.8. Схема экстракции волокон из расплава

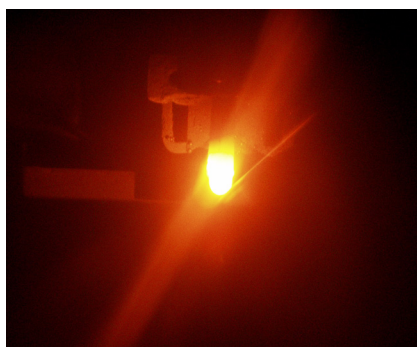


Рис. 4.9. Процесс экстракции волокна X23Ю5 на установке УПБМ

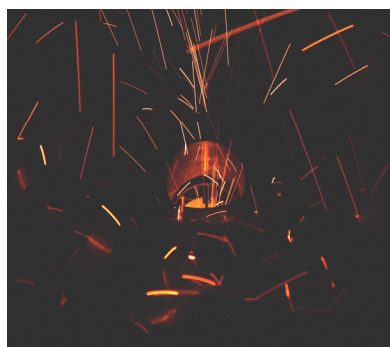


Рис. 4.10. Процесс экстракции изнутри волоконпровода установки УПБМ

Расплавление металлического стержня производят с помощью электронно-лучевой пушки (ЭЛП) или индукционного нагрева. Минимальный диаметр получаемых таким способом волокон и лент составляет 30 мкм, а длина может быть неограниченной (рис. 4.11).

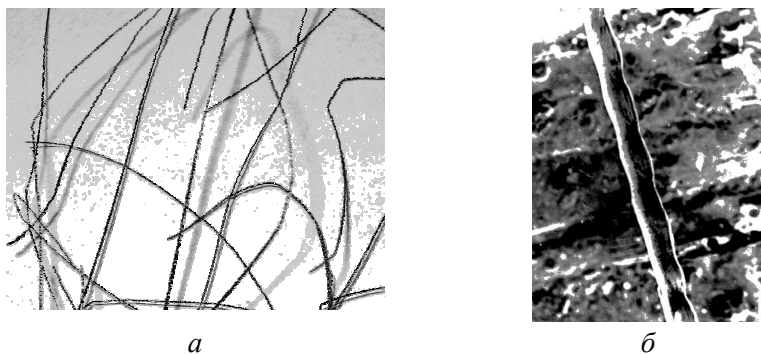


Рис. 4.11. Внешний вид волокна ( $a - \times 10$ ;  $b - \times 100$ )

Форма поперечного сечения волокна зависит от адгезионного взаимодействия материалов волокна и диска, угла заточки диска, скорости вращения диска и скорости охлаждения и других параметров (рис. 4.12). Спекание волоконных материалов проводят по тем же режимам, что и для соответствующих порошков.

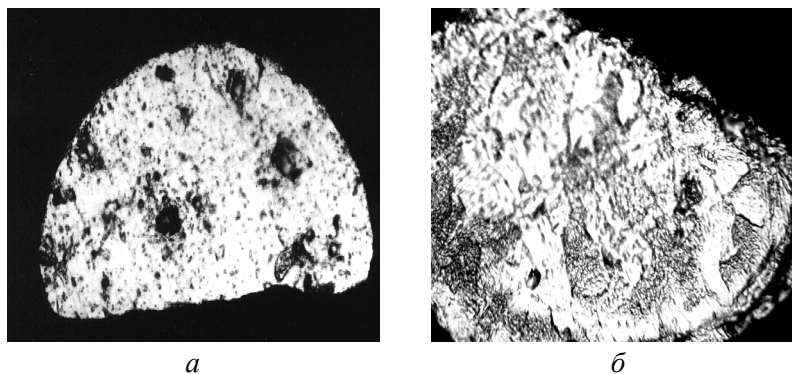


Рис. 4.12. Форма поперечного среза волокна ( $a - \times 500$ ) и микроструктура ( $b - \times 1500$ )

#### 4.1.4. Технология копирования матрицы

Матрицей для получения пористых проницаемых материалов обычно служит пористый пенополиуретан (ППУ). Технология включает в себя следующие стадии:

- 1) подготовку порошка;
- 2) подготовку связующего;
- 3) приготовление шликера;
- 4) подготовку матрицы (включая придание электропроводности);
- 5) нанесение порошка (пропитка шликером или гальваностегия);
- 6) сушку заготовки;
- 7) удаление матрицы путем выжигания ППУ;
- 8) спекание заготовки.

Структура проницаемого ячеистого материала (ВПЯМ) состоит из ячеек, имеющих размеры, соответствующие размерам ППУ (рис. 4.13).

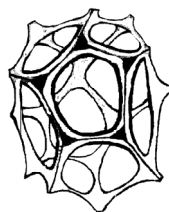
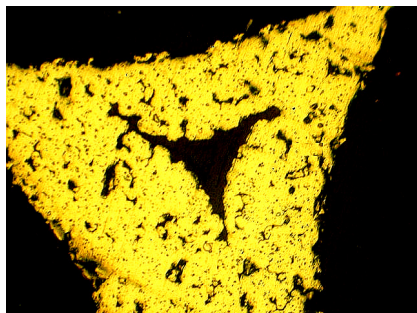
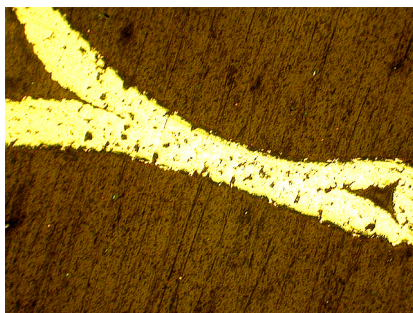


Рис. 4.13. Морфология ячеек и ВПЯМ

В структуре различают узлы и перемычки (рис. 4.14), от строения которых зависят прочность и функциональные свойства материала. Вид ВПЯМ показан на рис. 4.15.



*а*



*б*

Рис. 4.14. Микроструктура ВПЯМ: *а* – узел ( $\times 517$ ); *б* – перемычка ( $\times 267$ )

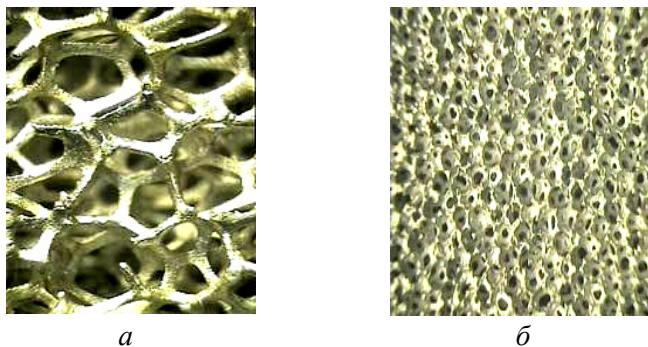


Рис. 4.15. Внешний вид ВПЯМ (пористость  $\Pi = 96\%$ ):  
*a* – крупноячеистый; *б* – мелкоячеистый

#### 4.1.5. Производство керамических мембран

Керамические пористые материалы используются как мембраны и фильтры, носители катализаторов, многослойная керамическая мембрана.

В процессе производства керамических пористых материалов следует выделить три стадии:

- 1) формование порошков;
- 2) сушка;
- 3) обжиг.

Формование осуществляют сухим прессованием (воздействие давлением 200–700 атм на порошок, смоченный небольшим количеством масла или воды), шликерным литьем (шликер – суспензия керамики, содержащая до 35 % твердой фазы) и экструзией (керамическая масса продавливается через фильеру с образованием трубок). Керамические мембраны вообще чаще всего формируются в виде трубок (рис. 4.16).

Керамические мембраны обычно состоят из нескольких слоев различной пористости, которые последовательно наносятся на пористую подложку шликерным литьем или с помощью золь-гель технологии, после чего каждый слой подвергается сушке и обжигу (рис. 4.17).

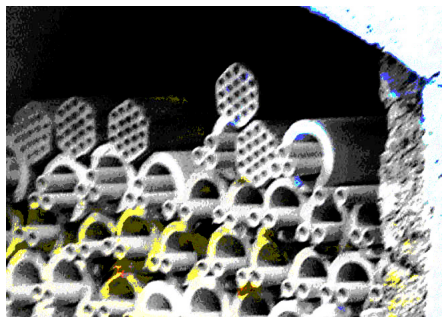


Рис. 4.16. Керамические пористые изделия

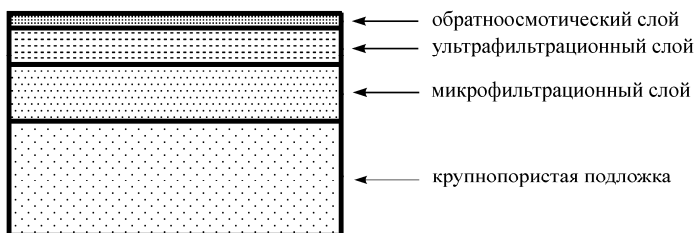


Рис. 4.17. Структура керамической мембраны

**Мембраны из графита.** Существуют два метода получения графитовых мембран:

- 1) карбонизация (обугливание) полимерных мембран;
- 2) спекание порошка кокса.

В первом случае готовую мембрану из неплавкого полимера нагревают до 800–1000 °С, полимер обугливается и получается пористая высокоселективная графитовая мембрана низкой механической стойкости (хрупкая).

При втором методе получения графитовых мембран используется смесь порошка кокса и терморезистивной смолы, наносимой на пористую подложку и подвергающейся осаждению в воде и обжигу, в результате чего образуется трехслойная мембрана, состоящая из крупнопористого слоя подложки, среднепористого коксового слоя и мелкопористого селективного слоя из коксосмолы.

Пористая подложка может быть как графитовой, так и керамической, и в этом случае мембрана композиционная.

**Металлокерамические мембраны.** Металлокерамические мембраны представляют собой плоские или трубчатые мембраны, состоящие из пористой металлической подложки (нержавеющая сталь, титан, различные сплавы) и селективного керамического слоя ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ).

Керамический слой наносится шликерным литьем на готовые листы металлической подложки, вода шликера отсасывается через подложку с помощью вакуум-насоса, затем слой прессуется валками и обжигается в печах при температуре до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

По сравнению с керамическими и графитовыми, металлокерамические мембраны обладают значительно большей ударопрочностью.

#### 4.1.6. Катализаторы на носителях ячеистой структуры

Основные виды пористых проницаемых материалов:

- 1) ячеистые (преимущество – более интенсивный тепло- и массообмен);
- 2) сотовые (преимущества: меньшие гидравлические потери при высоких скоростях потока; выше стойкость к динамическим нагрузкам) (рис. 4.18).

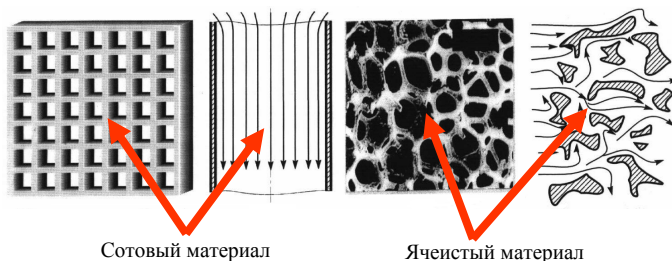


Рис. 4.18. Структуры пористых материалов и особенности течения газа в поровой структуре

Если нет конструктивных ограничений по площади фильтрации, ячеистые носители однозначно предпочтительнее.



**Приготовление ячеистого катализатора** включает в себя следующие стадии:

1) изготовление блочного носителя (проницаемый ячеистый металл или керамика) дублированием структуры ППУ с предварительной пропиткой ППУ керамической суспензией (рис. 4.19) или электрохимическое дублирование ППУ и последующая термодиффузионная обработка (рис. 4.20);

2) нанесение вторичного носителя –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4.21);

3) нанесение каталитически активного компонента – Pd (пропитка солью палладия → сушка → прокаливание в среде дисаммиака).

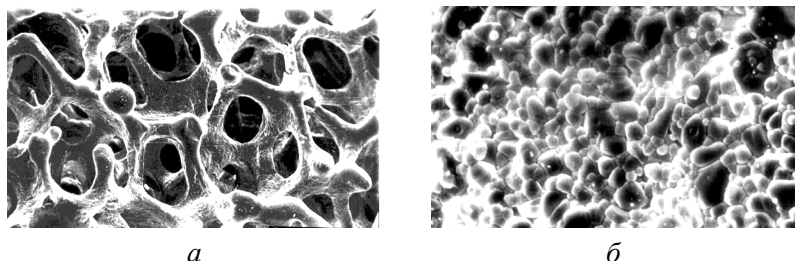


Рис. 4.19. Керамический ВПЯМ на основе муллитокорундовой керамики, кордиерита, полученный дублированием структуры ППУ керамическими суспензиями с центробежным удалением излишков суспензии: *a* – поровая структура пенокерамического носителя; *б* – поверхность перемычки пеннокерамического носителя

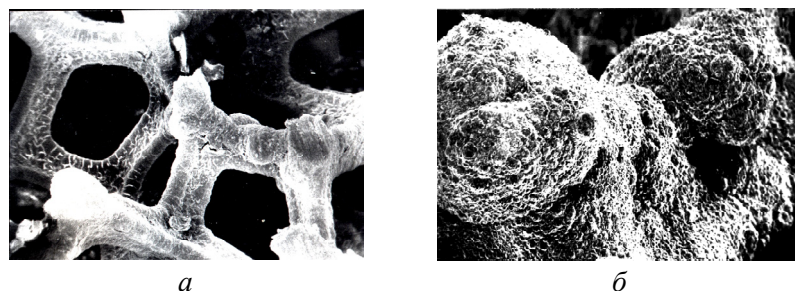


Рис. 4.20. Металлический ВПЯМ, полученный электрохимическим дублированием ППУ и термодиффузионным алитированием: *a* – поровая структура пенометаллического носителя; *б* – поверхность перемычки пенометаллического носителя

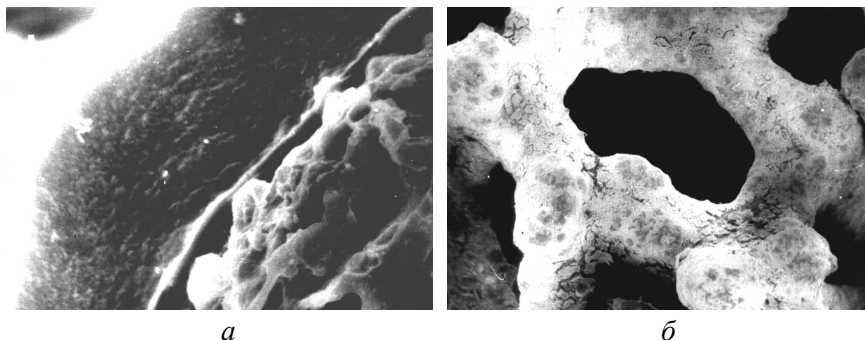


Рис. 4.21. Вторичный слой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный пропиткой пеноматериала гелем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующей термообработкой, нанесенный на керамику (а) и никель (б)

Схематическое изображение ячеистого катализатора показано на рис. 4.22.

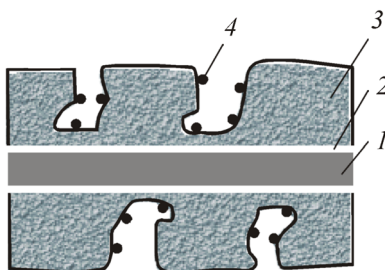


Рис. 4.22. Структура пористого материала с нанесенным слоем катализатора: 1 – первичный носитель; 2 – промежуточный слой  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 3 – вторичный носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 4 – активный компонент

*Характеристики катализаторов дожига органических соединений:*

- на керамическом носителе (муллитокорундовая керамика): пористость носителя –  $85 \pm 2$  %; удельная поверхность –  $7,3 \text{ м}^2/\text{г}$ ;
- на металлическом носителе Ni-Al (5 вес.%): пористость носителя –  $95 \pm 0,2$  %; удельная поверхность –  $5,3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

## 4.2. Свойства пористых проницаемых материалов и методы определения

Свойства пористых проницаемых материалов (ППМ) разделяют на три большие группы: структурные, функциональные, каркасные.

**Структурные свойства ППМ:** пористость и ее распределение, размер пор и их распределение, форму пор и степень их извилистости.

**Пористость, просвет.** Пористостью  $\Pi$  называется отношение объема  $V_{\text{п}}$  пустот в материале к его полному объему  $V$ . Пористость определяют по одной из формул:

$$\Pi = V_{\text{п}}/V \text{ или } \Pi = (m_{\text{н}} - m)/(\gamma_{\text{ж}}V),$$

где  $m_{\text{н}}$  – масса насыщенного жидкостью материала;  $\gamma_{\text{ж}}$  – плотность жидкости. Если известны объем и масса пористого тела, а также плотность компактного материала, то пористость материала определяют по формуле

$$\Pi = 1 - \gamma/\gamma_{\text{к}}.$$

Поры в материалах разделяют на три вида: открытые (пористость  $\Pi_0$ ), тупиковые (пористость  $\Pi_{\text{т}}$ ) и закрытые (пористость  $\Pi_3$ ). Общая пористость тела складывается из этих трех видов пористости:

$$\Pi = \Pi_0 + \Pi_3 + \Pi_{\text{т}}.$$

Открытая пора сообщается с поверхностями пористого тела и участвует в фильтрации жидкости или газа при наличии градиента давления на пористом теле.

Закрытая пора не сообщается с поверхностью пористого тела и не участвует в фильтрации жидкости или газа. Часть пор соединяется только с одной поверхностью пористого тела, образуя тупиковую пористость.

Тупиковые (полуоткрытые или полужакрытые) поры при фильтрации частично заполняются жидкостью, но не влияют на проницаемость пористого материала.

Закрытые и тупиковые поры образуются в результате пластической деформации частиц порошка при высоких давлениях прессования.

ния, а также из-за наличия внутренней пористости частиц. Доля ту-пиковой и закрытой пористости при  $\Pi > 0,18$  составляет 2–5 % общей пористости материала. При  $\Pi < 0,18$  эта доля возрастает. При  $\Pi = 0,07 \dots 0,08$  открытая пористость практически исчезает. Пористость отдельных участков пористого изделия зависит прежде всего от равномерности распределения частиц по размерам в объеме шихты перед формованием и от технологических режимов обработки этих участков при прессовании и спекании.

При одно- и двустороннем прессовании шихты в пресс-формах всегда наблюдают изменение пористости изделий в направлении прессования. Например, втулки, изготовленные этими способами, имеют существенную неравномерность пористости по высоте (до 80 % от средней), при этом увеличение соотношения высоты втулки к диаметру всегда увеличивает неравномерность распределения пористости по высоте.

Распределение пористости в материале можно определить методом микрофотографий, методом измерения расхода газа при его фильтрации через отдельные участки пористой поверхности, разрезкой материала на отдельные элементы с последующим определением пористости каждого из них и другими методами.

*Просветом  $\Phi$*  называется доля площади сечения пористого материала, приходящаяся на пустоты. Часто полагают, что пористость и просвет пористого материала численно равны. Основным методом определения величины просвета является исследование шлифов или микрофотографий поверхности материалов. Этот метод часто используют и для определения пористости материалов с анизотропной структурой.

*Форма и состояние поверхности пор.* Форма пор сложна и зависит от формы и размеров частиц, давления прессования, режимов спекания и т.п. Наиболее простую форму пор имеют пористые материалы из сферических частиц одного размера. Однако даже в случае плотнейшего расположения эта форма достаточно сложна, например, для сфер поперечные сечения порового канала – криволинейные треугольники с переменной площадью по длине канала.

В пористых материалах, изготовленных из несферических частиц разного размера, форма пор носит ярко выраженный случайный характер. Поры имеют по всей длине большое число сужений и расширений; на поверхности пор, как правило, встречаются макронеурности в виде выступов и впадин. Поры соединяются с соседними пустотами через сужения в плоскости, непараллельной направлению фильтрации жидкости; направление движения жидкости в порах почти всегда не совпадает с направлением фильтрации жидкости; путь частицы жидкости при фильтрации всегда больше толщины образца вследствие извилистости пор и т.п.

На структуру порового пространства существенно влияют состояние поверхности и форма частиц. Чем сложнее форма частиц и больше число неровностей на поверхности частиц, тем неоднороднее поры спеченного пористого материала.

При спекании порошковых пористых материалов состояние поверхности частиц может измениться в том случае, если интенсивно протекают процессы диффузии и межчастичной собирательной рекристаллизации. Эти процессы интенсивны при повышении температур спекания и использовании мелких частиц при изготовлении материалов. Степень сглаживания шероховатостей на поверхности пор при спекании оценивают по результатам измерения удельной поверхности пор прессованных образцов до спекания  $S_{уд.н}^V$  и после спекания  $S_{уд.к}^V$ .

Результаты опытов показывают заметное изменение поверхности пор лишь у мелкозернистых материалов ( $d_c = 10 \dots 12$  мкм). В остальных случаях уменьшение удельной поверхности пор образцов при спекании не превышает 10–20 %.

Для определения формы и состояния поверхности пор обычно применяют метод исследования микрофотографий, позволяющий получить представление о строении порового пространства и некоторые сведения о шероховатости поверхности пор.

Известен также метод изучения структуры порового пространства наполнением пор жидким веществом. После отверждения этого

вещества и удаления основного материала (растворением, травлением и т.п.) остается твердая губка, точно воспроизводящая поровое пространство. Исследуя эту губку, можно определить форму и размеры пор, шероховатость их поверхности и некоторые другие параметры порового пространства.

*Коэффициент извилистости пор.* Минимальная длина поровых линий в порах всегда равна (или больше) толщине пористого тела в направлении фильтрации среды. Это увеличение длины пор по сравнению с толщиной пористого тела характеризует коэффициент извилистости пор:  $a_{\text{изв}} = l_{\text{п}}/l$ .

Для тела, образованного сферическими частицами одного диаметра, теоретически показано, что коэффициент извилистости пор меняется от 1,065 до 1,0 при изменении пористости от 0,259 до 0,476. Для насадки сферических частиц одного диаметра коэффициент извилистости пор равен 1,13 при пористости 0,425. Насадки сфер из частиц разного диаметра с отношением  $d_{\text{ч max}}/d_{\text{ч min}} = 1,8 \dots 3,0$  при изменении пористости от 0,29 до 0,355 имеют коэффициент извилистости пор 1,15–1,49.

У реальной пористой среды коэффициент извилистости почти всегда больше, чем у идеальной. Это объясняется дисперсностью порошков, искажением формы частиц по сравнению со сферической и наличием макрошероховатостей на поверхности пор. Уменьшение пористости, усложнение формы и увеличение дисперсности частиц сопровождается ростом коэффициента извилистости ( $a_{\text{изв}}$ ). Обычно значения коэффициента извилистости пор находятся в пределах 1,0–1,5 при изменении пористости от 0,84 до 0,26. Значениям пористости 0,3–0,4 соответствуют значения коэффициента извилистости пор 1,3–1,2, соответственно.

Коэффициент извилистости пор определяют либо из геометрических соображений (для пористых структур с относительно несложным строением порового пространства), либо по результатам измерения электрического сопротивления электропроводной жидкости, заполняющей поры неэлектропроводного материала.

*Размеры пор.* Распределение пор по размерам обычно подчинено одному из следующих законов: нормальное распределение или логарифмически нормальное распределение. Распределение пор по размерам используют для определения таких распространенных характеристик, как максимальный и средний размеры пор.

Наиболее распространенные методы определения размеров пор следующие: вдавливание ртути, вытеснение жидкости из пор, исследование микрофотографий.

Метод вдавливания ртути основан на свойстве ртути не смачивать многие твердые тела. Для заполнения объема пор тела ртутью с краевым углом смачивания, превышающим  $90^\circ$ , необходимо внешним давлением преодолеть сопротивление поверхностных сил (сил капиллярного сопротивления). По известному давлению вдавливания ртути в поры  $p$ , поверхностному натяжению для ртути  $\sigma$  и краевому углу смачивания  $\theta$  на границе раздела фаз ртуть – поверхность пор определяют размер пор по следующей формуле, полагая, что они имеют в сечении форму круга:  $d_n = 4\sigma \cos \theta / p$ .

По размеру пор и массе ртути, вошедшей в поры данного размера, определяют их количество. Изменяя давление, можно определить распределение пор по размерам.

Метод вытеснения жидкости из пор, как и метод вдавливания ртути, основан на использовании сил капиллярного взаимодействия. Для определения размеров пор по той же формуле свободный объем пористого образца предварительно заполняют смачивающей жидкостью (спирт, вода и др.), а затем определяют давление газа, необходимое для вытеснения жидкости из пор. Если одновременно учесть расход газа через открывшиеся поры, то можно определить количество пор данного размера. Последовательно увеличивая давление, можно найти распределение пор по размерам.

*Удельная поверхность пор.* Удельная поверхность пор – это площадь внутренних поверхностей пор в единице объема  $S_{уд}^V$  ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ) или в единице массы  $S_{уд}^m$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) пористого материала. Величины  $S_{уд}^V$

и  $S_{уд}^m$  связаны соотношением  $S_{уд}^V = S_{уд}^m \gamma_k (1 - \Pi) 10^6$ , где  $\gamma_k$  – плотность компактного материала.

Удельную поверхность пор определяют несколькими методами, из которых наибольшее применение нашли: исследование шлифов (микрофотографий) пористого материала; методы, основанные на адсорбции газов; фильтрации газов; ртутная порометрия и др.

*Равномерность распределения проницаемости по площади фильтрации* материалов определяют различными способами. Простейший способ предусматривает вырезку контрольных образцов из отдельных участков пористого образца и их продувку или проливку при одинаковых перепадах давления (рис. 4.23).

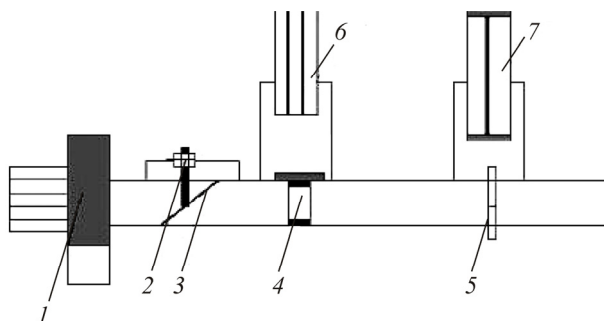


Рис. 4.23. Схема установки для определения проницаемости ВПЯМ: 1 – центробежный вентилятор с электродвигателем; 2 – регулировочный вентиль открытия канала; 3 – регулирующая задвижка; 4 – образец ВПЯМ; 5 – диафрагма измерения скорости; 6 – встроенный дифференциальный микроманометр; 7 – жидкостный компенсационный микроманометр

Основной параметр, характеризующий проницаемость в пористой среде – коэффициент проницаемости  $k$ , который вычисляется после измерения перепада давления  $\Delta P$  (рис. 4.24), в соответствии с законом Дарси:

$$Q = (k/\mu)(\Delta P/h)S,$$

где  $Q$  – объем жидкости или газа, прошедший через ППМ за единицу времени,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $k$  – коэффициент проницаемости,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta P$  – перепад



давления на образце, Па;  $h$  – толщина образца, м;  $S$  – площадь фильтрации,  $\text{м}^2$ .

Коэффициент проницаемости связан с характеристиками пористой структуры:

$$k = 3 \cdot 10^{-8} (D - 0,112) \Pi^2,$$

где  $D$  – диаметр частиц;  $\Pi$  – пористость.

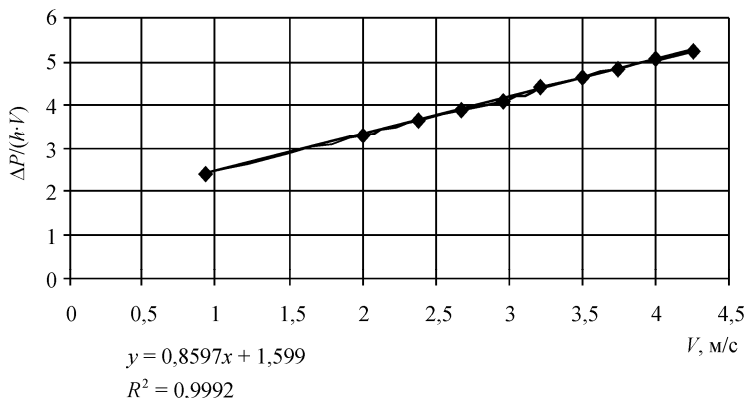


Рис. 4.24. Характерная экспериментальная зависимость проницаемости  $\Delta P/(h \cdot V)$  ( $\text{Па} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ ) от скорости подачи воздуха ( $V$ , м/с) для ВПЯМ

Зависимость вязкостного коэффициента проницаемости от среднего размера ячеек выражается уравнением  $(1/\alpha)_{\text{вязк}} = 0,39d^2$  (рис. 4.25).

**Функциональные свойства пористых проницаемых материалов.** Абсолютная тонкость очистки определяется максимальным размером частиц, прошедших через фильтрующий материал.

Номинальная тонкость очистки соответствует такому размеру частиц, которые материал задерживает с эффективностью очистки – 0,95–0,97; медианная тонкость очистки – соответственно с эффективностью 0,5.

Капиллярный потенциал – потенциальная энергия капиллярных сил, отнесенная к единице массы жидкости.

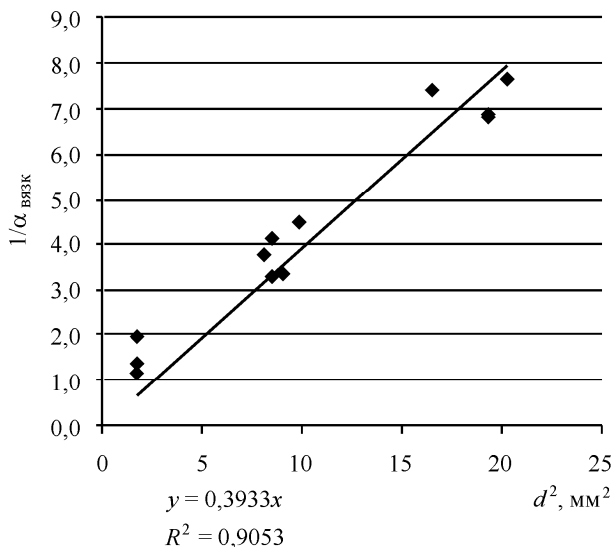


Рис. 4.25. Зависимость вязкостного коэффициента проницаемости от среднего размера ячеек

*Грязеемкость* фильтра представляет собой массу загрязнений, задержанных на единице площади фильтрующего материала во время повышения давления от начального до предельного.

К **каркасным свойствам** относятся:

- плотность и ее распределение,
- характеристики межчастичных контактов.

От каркасных свойств зависят свойства проводимости (электро- и теплопроводность), механические свойства (предел прочности, предел текучести, предел упругости, относительное удлинение) и свойства, определяющие коррозионную стойкость материала.

Методом копирования матрицы могут быть изготовлены и керамические материалы. Кроме того, находят широкое применение керамические мембраны.

## 4.3. Применение пористых материалов

### 4.3.1. Применение пористых проницаемых материалов

Применение проницаемых пористых материалов (ППМ) в соответствии с их функциональными свойствами разнообразно. В авиации для борьбы с обледенением передние кромки крыльев и хвостовое оперение самолетов, подвергающиеся опасности намерзания льда, иногда покрывают медно-никелевым пористым слоем, через сквозные поровые каналы которого циркулирует незамерзающая испаряющаяся жидкость (антифриз).

В настоящее время в связи с развитием техники высоких температур большое внимание уделяют применению ППМ для охлаждения «выпотеванием» (так называемых «потеющих» материалов): к нагретой поверхности «потеющих» деталей через поры в материале поступает охлаждающая жидкость или газ и, испаряясь, понижает температуру поверхности.

Порошковые пористые материалы используют в качестве эффективной преграды распространению пламени, которое гаснет, проходя через узкие капилляры. Такие огнепреградители из порошков нержавеющей стали, титана и тугоплавких соединений получают прессованием и спеканием и применяют при гашении ацетиленового и водородно-кислородного пламени при газопламенной обработке металлов, в конструкции взрывобезопасных электровыключателей, в резервуарах взрывоопасных жидкостей.

Изделия из пористых материалов могут обеспечивать равномерный подвод газа или жидкости, например, в устройствах, создающих кипящий слой, осуществляющих пневмотранспортирование сыпучих тел, их охлаждение или сушку, смешивание и т.п. Так, в аэрожелобах при подаче сжатого воздуха через пористую пластину с расходом  $1,5\text{--}3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  осуществляют транспортирование цемента со скоростью  $1 \text{ м/с}$ ; по пористым металлическим желобам транспортируют расплавленное стекло от печи к форме, а сжатый воздух, поступая через поры, препятствует контакту стекла со стенкой желоба.

Пористые электроды находят широкое применение в различных электрохимических процессах: суммарная рабочая поверхность электрода складывается из его внешней габаритной поверхности и громадной внутренней поверхности поровых каналов, находящихся в объеме материала, что улучшает условия протекания процессов и во многих случаях позволяет уменьшить расход электроэнергии на их проведение. Из пористого железа, серебра, алюминия, никеля изготавливают электроды аккумуляторов, благодаря чему снижается расход металла, уменьшаются габариты и упрощается производство.

Во время Второй мировой войны в Германии было начато производство ведущих снарядных поясков из пористого железа взамен литых или штампованных из литой меди. Такие пояски, хотя их твердость такая же, как и литых, меньше изнашивают нарезку ствола орудия благодаря наличию смазки в порах спеченного материала. Пояски прессуют из порошка железа при давлении 200–250 МПа и спекают в защитной атмосфере при 1000–1200 °С.

Новой областью использования высокопористых материалов является капиллярный транспорт жидких сред как основа работы тепловых труб.

Область применения пористых металлов в качестве фильтров довольно широка. Ими можно отделять твердые частички, например сажи, от жидкостей или газов.

Вследствие развитой внутренней поверхности в комбинации с хорошей проницаемостью пористый алюминий может использоваться в качестве несущей решетки для катализаторов. Высокая теплопроводность материала имеет значение при сильных экзотермических реакциях, например, при окислении этилена в этиленоксид.

Высокая теплопроводность алюминия предполагает использование пористых конструкций из этого металла с развитой поверхностью для теплообмена между жидкостями, газами или между жидкостью и газом. Фирма Erg Materials & Aerospace (г. Окленд, штат Калифорния, США) производит пористый алюминий, который используется в компактных низкотемпературных теплообменниках для искусственных спутников земли.

Пористые материалы, в том числе алюминий, могут употребляться в качестве накопителей жидкости для последующей ее дозированной подачи, например, в пористых валках, в деталях подшипников скольжения (поры заполняют смазкой). При подаче газа через пористые материалы его можно в распределенном виде барботировать в жидкость или с помощью воздушной подушки создать поверхность скольжения (воздушный подшипник). Наконец, пористый алюминий благодаря своей теплопроводности используется в конструкциях пламягасителей.

### 4.3.2. Применение пористых непроницаемых материалов

Металлические пены из алюминия, магния, стали, титана или цинка выдерживают высокое давление, приглушают звук, ослабляют вибрации, хорошо изолируют. Они легко поддаются сверлению, распиливанию и фрезерованию, а потому успешны для защиты от ударов в автомобилях, в качестве катализаторов в химии, в изготовлении топливных элементов, а также как биологически совместимый протез костной ткани в медицине.

В авиакосмической промышленности замена алюминиевыми пенными панелями дорогостоящих сотовых конструкций может сократить издержки производства (рис. 4.26). Алюминиевые пористые



Рис. 4.26. Биологически совместимый протез костной ткани и полые изделия с жесткостью за счет металлический пены

панели могут способствовать сокращению потребления энергии при эксплуатации лифтов, так как в условиях высоких скоростей их движения и частой смены ускорений и замедлений легкость конструкции приобретает особое значение. Широкое поле применения в строительстве открывается и для вспениваемых заготовок, которые могут, например, использоваться для закрепления штепсельных розеток в бетонной стене. Такая заготовка может быть помещена в отверстие в стене и подвергнута нагреву после монтажа розетки, в результате чего обеспечивается очень прочное соединение.

Возможно также создание конструктивных элементов с основой из алюминиевой пены, покрытой слоями алюминия, стали, пластмассы или углеродных волокон.

Прочность алюминиевых пористых панелей обуславливает возможность их использования в новых моделях облегченных автомобилей. В частности, они подходят для изготовления капотов, крышек багажников и люков, где требуется повышенная жесткость. Компания Karmann (Германия) проводит испытания многослойных алюминиевых панелей в автомобилях с кузовом «кабриолет».

Полагают, что металлическая «пена» может применяться в качестве элементов боковой и лобовой обшивки кузовов автомобилей и железнодорожных вагонов в целях максимального поглощения энергии удара при столкновениях.

Изучается также возможность использования новых материалов в качестве звукоизоляции в автомобилях, так как они обладают важным преимуществом по сравнению с полимерными пенами – теплоустойкостью.

В медицине металлические пены используют для ускорения процессов заживления костной ткани. Как уже было отмечено, структура пористого материала подобна естественной структуре кости. Поэтому он идеально подходит для ее замещения. Использование композитных имплантатов из титановой пены позволяет значительно ускорить выздоровление пациентов со сложными переломами костей. Ученые разработали биологически совместимый материал, структурой и физическими свойствами подобный естественной кост-

ной ткани. В итоге титановая пена выступает каркасом, а минеральное покрытие обеспечивает вращение в него костной ткани.

Однако у алюминия есть и недостатки. Один из серьезных – алюминиевый лом трудно использовать повторно: в нем много различных легирующих добавок. При этом стальной лом целиком идет на вторичную переплавку. По этой причине на автозаводах используется лишь 35 % алюминия. Если еще учесть, что производство алюминия один из самых опасных загрязнителей природы, то широкая дорога в производство пены из этого металла кажется закрытой.

Наибольший интерес к пеноалюминию проявляют иностранные автомобилестроители. В 1998 г. на автошоу в Детройте Вильгельм Карманн представил новинку, в которой при изготовлении кузова использовались трехслойные алюминиевые листы с алюминиевой пеной (AFS – aluminium foam sandwich). Такой материал обладает высокой удельной жесткостью, малой термической и электрической проводимостью, не горит и хорошо подходит для поглощения или демпфирования энергии. Низкая масса подобной конструкции уменьшает расход бензина. Кузов на 50 % легче соответствующего стального, но в 10 раз стабильней. Трехмерные многослойные структуры усиливают жесткость рамы, из них можно изготавливать также заднюю стенку кузова и сидения. Карманн предлагает идею безопасного автомобиля XXI в., в котором будут использоваться не плоские алюминиевые элементы, а трехмерные многослойные детали с пеноалюминием – от дверец до сложной группы днища. Такие детали очень легкие, их жесткость в 15 раз больше, чем у обычных листовых конструкций. Заметны преимущества пеноалюминия по шумоглушению при повышенных частотах (более 800 Гц).

Фирма Neuman Alufoam (Австрия) изготавливает из алюминиевой пены корпусные ненагруженные детали автомобилей и гасители бокового удара, которые закладываются в боковые дверцы. Плотность деталей из пеноалюминия – 0,5–0,6 г/см<sup>3</sup>. Отмечается, что закрытая внешняя оболочка, окружающая пористую структуру, обеспечивает многократно более высокую жесткость, чем структуры с открытой пористостью. Фирма выпускает также детали кузова

и ходовой части, работающие на изгиб и кручение для усиления их жесткости. Кроме того, пеноалюминий может использоваться в качестве литейных стержней. После литья они остаются в готовой фасонной отливке взамен пустот, которые предусмотрены для облегчения автомобиля, что дает определенные преимущества в прочности и уменьшает затраты на удаление обычных песчаных стержней.

Пеноматериалы фирмы Sumat в виде профилей прямоугольного сечения используются для амортизаторов дверей легковых автомобилей и аварийных перегородок. В отличие от сотовой конструкции алюминиевого материала пеноалюминий изотропен и может противостоять удару под любым углом.

Пеноалюминий применяется в строительстве в виде негорючих перегородок и облицовочного материала.

Фирма Alulight International GmbH, созданная недавно путем объединения капиталов ряда немецких и австрийских компаний, предлагает следующие виды изделий из материала alulight, который представляет собой пеноалюминий плотностью от 300 до 1000 кг/м<sup>3</sup>:

- корпусные шумозаглушающие детали;
- электромагнитные экраны в виде настенных и потолочных плит, защищающих от проникновения или излучения электромагнитных волн частотой от 0,1 до 1000 МГц, а также корпуса электронных приборов;
- тепловые экраны;
- легкий строительный материал как негорючую альтернативу дереву и пластмассам (может поставляться в виде плит с максимальными размерами 625×625 мм, толщиной от 8 до 25 мм);
- гасители удара для автомобильного и рельсового транспорта;
- шумогасители, работающие в тяжелых условиях (высокая температура, влажность, пыль, вибрация), в стерильных или пожароопасных помещениях (самолетах, отелях, универмагах, промышленных зданиях). Пористый алюминий используется в конструкциях шумоглушителей, в которых путем декомпрессии шум, возникающий от выхода газа, уменьшается (например, в пневматических установках и компрессорах). Шумогасящие элементы, изготовленные из



неплотно спеченных порошков бронзы или стали, довольно дороги. Пористый алюминий, полученный литейным способом, может быть при изготовлении сочленен со сплошным металлом с резьбой, и соединение с выходом газа при этом становится простым. Первые технические испытания показали, что таким образом достигаются по крайней мере те же результаты, что и у спеченной бронзы.

На выставке Aluminium–2000 в Эссене была представлена новинка – плита из пеноалюминия с прочностью, подобной прочности армированного бетона. Фирма Alulight указывает следующие возможные области применения таких плит:

- строительство и архитектура (магазины, киоски, стеллажи, столы, мебель, выставочные стенды, внутренние и внешние фасады, разделительные перегородки, потолки и полы);

- транспорт и машиностроение (стенки рельсового транспорта, кораблей, системы безопасности и надстроек для легковых автомашин, авиаконтейнеры, троллеи, фундаменты машин, направляющие элементы, шумозащитные колпаки). Разработанные сотрудниками университета в г. Бойсе (штат Айдахо, США) и Северо-Западного университета (штат Иллинойс, США) сплавы никеля с марганцем и галлием отличаются крупнопористой структурой, похожей на швейцарский сыр (рис. 4.27). Это делает их легкими, при этом материалы сохраняют и исключительную прочность. Новый класс металлических материалов способен удлиняться под действием магнитного поля и обладает эффектом памяти формы. Но у новых сплавов есть и совсем необычное свойство – они удлиняются под действием внешнего магнитного поля до 10 % от исходной длины, при этом им присущ эффект памяти: они сохраняются в измененном состоянии сколь угодно

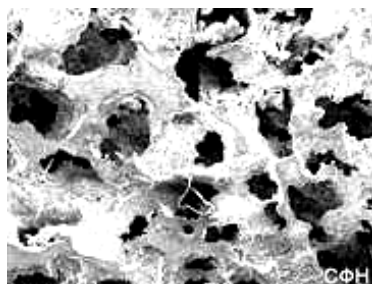


Рис. 4.27. Структура пористого материала с эффектом памяти формы

долго при снятии поля, но могут вернуться в исходное состояние при вращении магнитного поля на  $90^\circ$ .

Новый сплав получен в виде поликристаллического материала. Обычно такие материалы отличаются отсутствием пор, а их упругие свойства и способность к деформации в целом очень незначительные. Новый материал с «магнитной памятью формы» получен путем заливания расплава в образец из соли алюмината натрия, имеющего внутри поры. Затем алюминат натрия растворяют с помощью кислоты, и там, где были заполненные им фрагменты, образуются большие поры. Этот материал подвергали различным испытаниям, в частности, вращающимся магнитным полем. После 10 млн оборотов в магнитном поле материал сохранял свои способности к упругой деформации, что делает его вполне пригодным для использования в различных системах магнитного привода. Разработчики считают, что есть еще резервы для дальнейшего усовершенствования подобных систем.

Пористая структура материала (и, соответственно, малая плотность) и его реакция на магнитные поля подсказывают различные перспективы его использования в таких отраслях, как автомобилестроение, авиация и космонавтика, биомедицинские насосы без движущихся частей, различные устройства для контроля малых перемещений.

Имеются планы использования алюминиевой «пены» в качестве адапторов сопротивления в акустических приборах, а также для изготовления датчиков для осуществления измерений в горячей или агрессивной среде.

Цинковая «пена» может найти применение в качестве держателя активного материала в свинцово-кислотных аккумуляторах, что делает возможным создание сверхлегких электродов. «Пена» на основе серебра или золота имеет потенциал для использования в ювелирной промышленности.

В будущем развитие технологии может обеспечить получение изделий с открытой пористой структурой, что откроет новые области применения металлической «пены», в частности в теплообменниках, фильтрах и носителях катализаторов.

Разработка процессов получения «пены» таких металлов, как сталь и титан, может включить в сферу применения пористых металлов области, где требуется высокая теплоустойкость и прочность. В силу хорошей совместимости таких металлов с биотканями они могут найти применение в изготовлении протезов (в частности, титановая «пена»).

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте классификацию высокопористых материалов.
2. Опишите структуру, свойства и методы исследования свойств высокопористых материалов.
3. Где используются высокопористые материалы?
4. Опишите технологии производства высокопористых материалов с закрытой пористостью.
5. Какие технологии производства высокопористых материалов с открытой пористостью существуют?
6. Какие технологии получения волокон и волоконных материалов вы знаете?
7. В чем сущность технологии получения мембран?

## Глава 5

### СВЕРХТВЕРДЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### 5.1. Структура сверхтвердых материалов

Твердость – свойство материала оказывать сопротивление вдавливанию в него более твердого недеформируемого наконечника (индентора).

В 1811 г. Моосом была предложена шкала для определения твердости различных материалов, в соответствии с которой некоторые материалы принимают за эквивалент твердости, где вторым по твердости после алмаза был корунд: алмаз – 10; корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) – 9; кварц – 7; апатит  $\text{Ca}_{10}(\text{F}, \text{Cl})_2(\text{PO}_4)_6$  – 5; кальцит  $\text{CaCO}_3$  – 3; тальк  $(\text{Mg}/\text{Fe}/\text{Ni})_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  – 1.

Сверхтвердые материалы – моно- и поликристаллические вещества, микротвердость которых больше микротвердости корунда. Из природных сверхтвердых материалов (СТМ) существует только алмаз, все остальные – синтетические материалы (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Синтетические сверхтвердые материалы с твердостью выше,  
чем у корунда

Вещество	HV, кг/мм <sup>2</sup>	Н по Моосу
Алмаз	10 000	10
Кубический нитрид бора BN	9250	9,9
Карбид бора $\text{B}_4\text{C}$	4900	9,32
Карбид кремния $\text{SiC}$	3500	9,1
Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	2000	8,5–9

Необходимость увеличения производства СТМ обусловлена следующими факторами:

- Появление новых труднообрабатываемых материалов (керамика, жаро- и коррозионно-стойкие сплавы, угольные волокна).

- Ужесточение требований к качеству поверхностей (шероховатость, точность размеров). Только СТМ позволяют проводить обработку материалов при минимальной температуре в зоне резания, исключая дефектность и изменение в структуре. Также СТМ позволяют сократить затраты времени на обработку.

- Необходимость экономии вольфрама.

*Свойства класса СТМ обеспечивают:*

- направленная ковалентная связь атомов в кристаллической решетке;

- высокая локализация валентных электронов и образование наиболее энергетически устойчивых электронных конфигураций на субатомном уровне;

- симметричное строение атомных связей в кристалле;

- число ковалентных связей не менее трех.

Таким условиям по своему строению удовлетворяют следующие элементы: Be, B, C, N, O, Al, Si, P.

Зависимость твердости материала от его химического состава, выраженная графически, называется пирамидой твердости (рис. 5.1). Наиболее прочные и твердые из веществ являются соединениями этих элементов с переходными металлами: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

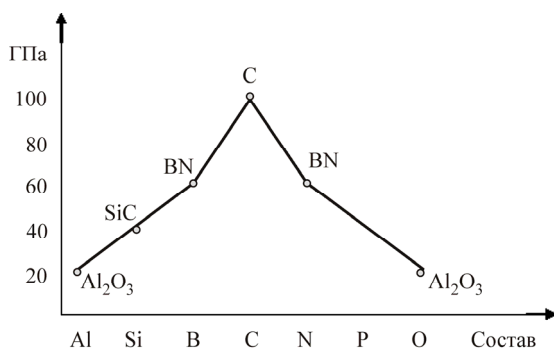


Рис. 5.1. Пирамида твердости для неметаллов

Твердость и ее связь с другими характеристиками может быть выражена суммой действующих в месте контакта сил:

$$H = H_{\text{упр}} + H_{\text{пл}} + H_{\text{тр}} + H_{\text{поверх}},$$

где  $H_{\text{упр}}$  – сила упругости;  $H_{\text{пл}}$  – сила пластического деформирования;  $H_{\text{тр}}$  – сила трения;  $H_{\text{поверх}}$  – сила поверхностного натяжения.

$$H = K_1 \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} + K_2 \frac{Gb}{d_0} + K_3 \sqrt{\frac{2E\gamma}{L}} + K_4 \gamma,$$

где  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – коэффициенты пропорциональности;  $G$  – модуль сдвига;  $\gamma$  – свободная поверхностная энергия;  $b$  – вектор Бюргера – параметр, характеризующий дефектность структуры, расстояние, на которое смещена дислокация;  $d$  – межатомное расстояние;  $d_0$  – расстояние между атомами в соседних плоскостях сдвига;  $L$  – критическая длина трещины;  $E$  – модуль упругости.

Выразим  $E, G, \gamma$  через характеристики кристаллического строения:

$$E \approx \frac{E_0 a_c}{d^2}; \quad G \approx \frac{E_0 a_c^3}{d^3}; \quad \gamma \approx \frac{E_0 a_c}{d^2};$$

$$H = M_1 \frac{E_0 a_c}{d^2 \sqrt{d}} + M_2 \frac{E_0 a_c^2}{d^3} \cdot \frac{b}{d_0} + M_3 \frac{E_0 a_c}{d^2 \sqrt{L}} + M_4 \frac{E_0 a_c}{d^2},$$

где  $E_0$  – энергия межатомных связей;  $a_c$  – уровень ковалентности.

Таким образом, твердость вещества может быть аналитически выражена через энергию межатомных связей, уровень ковалентности, межатомное расстояние, характеристики сопротивления деформированию ( $b$ ) и разрушению ( $L$ ). Из уравнения следует, что межатомные расстояния в сверхтвердых материалах должны быть малы, ковалентные связи – жесткими и направленными, число связей больше 3, упаковка должна быть наиболее плотной.

**Связь структуры и свойств СТС на примере углеродных материалов.** Углерод (С) – шестой элемент Периодической системы Менделеева, атомная масса – 12 а.е.м. Проявляет свойства металлов

и неметаллов. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций с очень разнообразными физическими свойствами (рис. 5.2–5.5). Разнообразие модификаций обусловлено способностью углерода образовывать химические связи разного типа (рис. 5.6).

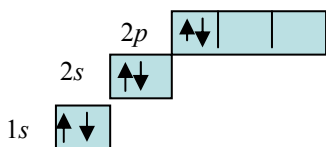


Рис. 5.2. Электронная структура атома углерода не возбужденного

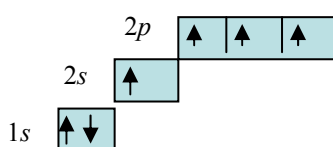


Рис. 5.3. Электронная структура атома углерода в  $sp^3$ -гибридации

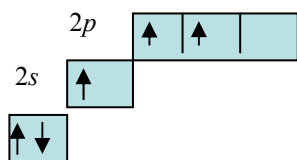


Рис. 5.4. Электронная структура атома углерода в  $sp^2$ -гибридации

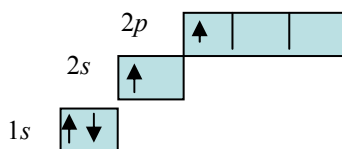


Рис. 5.5. Электронная структура атома углерода в  $sp$ -гибридации

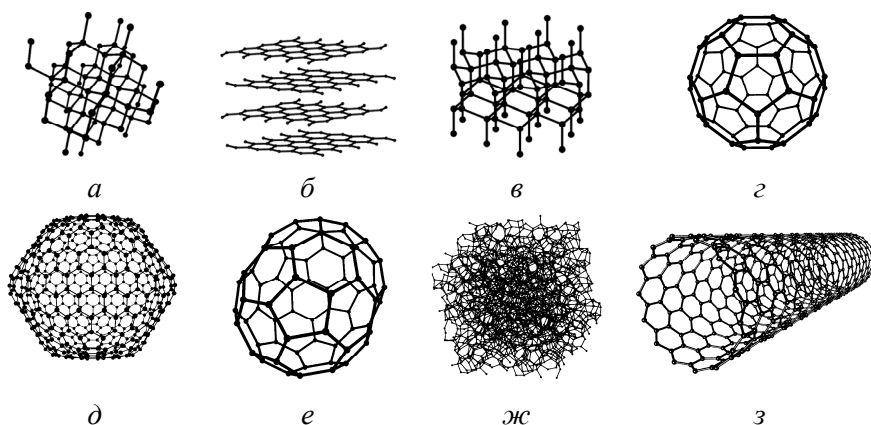


Рис. 5.6. Схемы строения различных модификаций углерода: *а* – алмаз; *б* – графит; *в* – лонсдейлит; *г* – фуллерен–бакибол  $C_{60}$ ; *д* – фуллерен  $C_{540}$ ; *е* – фуллерен  $C_{70}$ ; *ж* – аморфный углерод; *з* – углеродная нанотрубка

*Формы существования углерода:*

- 1) алмаз;
- 2) графит: гексагональный, ромбоэдрический, аморфный, неупорядоченный;
- 3) карбин;
- 4) фуллерен;
- 5) графен;
- 6) лонсдейлит.

Электронные орбитали атома углерода могут иметь различную геометрию, в зависимости от степени гибридизации его электронных орбиталей. Существует три основные геометрии атома углерода: тетраэдрическая, тригональная, дигональная.

*Тетраэдрическая*, образуется при смешении одного  $s$ - и трех  $p$ -электронов ( $sp^3$ -гибридизация) (см. рис. 5.3). Атом углерода находится в центре тетраэдра, связан четырьмя эквивалентными  $\sigma$ -связями с атомами углерода или иными в вершинах тетраэдра. Такой геометрии атома углерода соответствуют аллотропные модификации углерода алмаз и лонсдейлит. Такой гибридизацией обладает углерод, например, в метане и других углеводородах.

*Тригональная*, образуется при смешении одной  $s$ - и двух  $p$ -электронных орбиталей ( $sp^2$ -гибридизация) (см. рис. 5.4). Атом углерода имеет три равноценные  $\sigma$ -связи, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  друг к другу. Не участвующая в гибридизации  $p$ -орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей, используется для образования  $\pi$ -связи с другими атомами. Такая геометрия углерода характерна для графита, фенола и др.

*Дигональная*, образуется при смешении одного  $s$ - и одного  $p$ -электронов ( $sp$ -гибридизация) (см. рис. 5.5). При этом два электронных облака вытянуты вдоль одного направления и имеют вид несимметричных гантелей. Два других  $p$ -электрона дают  $\pi$ -связи. Углерод с такой геометрией атома образует особую аллотропную модификацию – карбин.

*Графит*. Гексагональный графит имеет гексагональную слоистую структуру, атомы расположены в параллельных плоскостях.



Расстояния между атомами в слое 0,142 нм, расстояние между слоями 0,3354 нм.

Каждый атом углерода связан в слое тремя  $\sigma$ -связями, а между слоями образовывается слабая  $\pi$ -связь.

По распространенности первое место занимает гексагональный графит. На втором месте – ромбоэдрический графит – 33 % всего природного графита. Затем идут аморфный и неупорядоченный графит.

В решетке гексагонального графита слои чередуются в порядке АВАВ.

В решетке ромбоэдрического графита слои чередуются в порядке АВСАВС.

Неупорядоченный графит – это графит с большим количеством дефектов в структуре. Такой структурой обладают кокс, сажа, углеродные волокна, стеклоуглерод, напыленные пленки, продукты полимеризации углеводородов. Неупорядоченный графит состоит из плоских слоев, аналогичных гексагональному графиту. Слои уложены небольшими пакетами, внутри которых нет взаимной упорядоченности.

*Карбин* – модификация углерода, в которой атомы образуют линейные цепи, а звенья цепей образуют связи между линейными образованиями. В результате образуется двухмерная сетка.

Карбин получен в двух модификациях:

$sp^2$ -гибридизация       $-C\equiv C-$      $\alpha$ -карбин

$sp$ -гибридизация         $=C=C=$      $\beta$ -карбин

Существует до 8 модификаций карбина. Есть природный (обнаружен в метеоритах) и синтетический карбин.

Карбин образуется, когда разрывается одинарная связь, электрон переходит в двойную связь, образуется тройная связь.

Области применения карбина:

- 1) полимерные светочувствительные материалы;
- 2) сверхпрочные волокна;
- 3) термостойкие материалы;
- 4) резисторы;
- 5) полупроводники.

*Фуллерены* – модификация углерода, представляющая собой замкнутые молекулы, в которых все атомы углерода расположены на сферической или сфероидальной поверхности. Такую поверхность могут образовывать 12 пятиугольников +  $X$  шестиугольников, т.е. эти молекулы содержат определенное количество атомов, начиная с 20. Чем больше количество атомов в молекуле, тем менее она устойчива. Наиболее устойчивы  $C_{60}$  (сфера) и  $C_{72}$  (эллипсоид). Это обусловлено симметрией их связей.

*Графен* – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в  $sp^2$ -гибридизации и соединенных посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью. Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

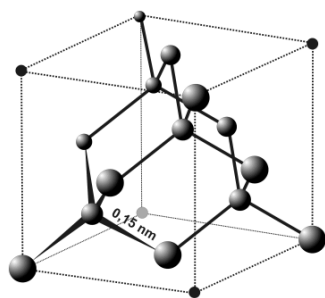


Рис. 5.7. Элементарная ячейка алмаза

*Алмаз* – полиморфная модификация углерода с ГЦК решеткой. Межплоскостное расстояние 0,356 нм, межатомное – 0,154 нм. Каждый атом в решетке связан с четырьмя ближайшими соседями, расположенными в вершинах тетраэдра (рис. 5.7). Такое расположение позволяет рассматривать кристалл алмаза как одну гигантскую молекулу (рис. 5.8). Основой структуры алмаза являются координационные тетраэдры. В кубической

структуре алмаза все слои, построенные на тетраэдрах, ориентированы одинаково. Характер связей в алмазной решетке обуславливает

высокую твердость, высокую плотность ( $3,51 \text{ г/см}^3$ ), изотропность свойств, теплопроводность.

*Лонсдейлит* – плотная форма углерода, обладающая ГПУ решеткой. Основа структуры – координационные тетраэдры. Построенные на тетраэдрах слои повернуты по отношению к предыдущему на  $60^\circ$ . Лонсдейлит – менее устойчивая по отношению к алмазу форма. Это природная форма (обнаружена в метеоритных остатках); она более дефектна и уступает по твердости алмазу.

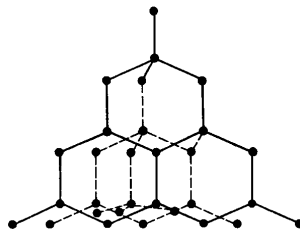


Рис. 5.8. Атомное строение алмаза как гигантской молекулы

## 5.2. Свойства алмаза. История их открытий

В переводе с тюркского «ал-мас» – несокрушимый, твердейший. Это свойство было открыто самым первым, и долгое время другие свойства были навеяны фантазиями людей. В работе древнеримского естествоиспытателя Плиния Старшего «Естественная история ископаемых тел» глава об алмазах начинается фразой, которая подчеркивает необычайную ценность и редкость минерала: «Величайшую цену между человеческими вещами, а не только между драгоценными камнями, имеет алмаз, который долгое время только царям, да и то весьма немногим, был известен». Наряду с легендами и суевериями Плиний приводит довольно точные характеристики некоторых свойств алмаза. Так, в частности, он описывает использование алмазов при обработке других твердых материалов и отмечает, что сам алмаз может быть обработан только другим алмазом. На протяжении последующих веков воззрения Плиния считались незыблемыми и переходили из одного трактата и фолианта в другой, обрастая все большим числом фантастических вымыслов.

В средние века были составлены даже специальные книги о происхождении, магических и целебных свойствах различных камней – лапидарии. Наглядное представление о содержании лапидарии

дает отрывок из книги XVI в.: «...Хорошие алмазы Индии обычно находят на скалах, в море и на холмах, где расположены золотые рудники. Некоторые алмазы величиной с боб, другие с орех. Они квадратные и своеобразно заострены как сверху, так и снизу без участия рук человека. Они растут вместе, мужские и женские, питаются небесной росой и производят на свет маленьких детей, которые множатся и растут. Я часто пробовал, что если собрать их с небольшим куском породы и смочить майской росой, то они будут расти.

...Человек должен носить алмаз с левой стороны, поскольку тогда камень оказывает большее действие. Алмаз передает владельцу твердость и мужество, сохраняет члены его тела. Он дает человеку победу над врагами, если дело его правое. Алмаз придает и сохраняет остроту ума, предохраняет от разгула, печали и колдовства, от фантазий и злых духов. Если какой-нибудь чародей захочет околдовать того, кто носит алмаз, то все горе и неудачи обратятся на него самого. Никакой дикий зверь не осмелится напасть на человека, который носит на себе алмаз. Алмаз делает человека более серьезным, вылечивает его от лунатизма. Алмаз должен быть получен свободно, без принуждения и насилия, тогда он имеет наибольшую силу. Однако часто случается, что хороший алмаз теряет силу из-за греховности и невоздержанности человека, который носит его».

В известной сказке о путешествиях Синбада-морехода рассказывается о хитроумном способе добычи алмазов. Где-то в далекой стране есть необычайно глубокое ущелье, дно которого усеяно алмазами. Доступ к сокровищам преграждают несметные полчища огромных змей. Однако люди нашли способ извлекать драгоценные камни и отсюда. Для этого с окружающих гор они сбрасывали в ущелье большие куски мяса. Алмазы прилипали к мясу, а огромные орлы уносили его в свои гнезда. Смелые и ловкие искатели добивались до орлиных гнезд и собирали здесь сверкающие кристаллы.

В настоящее время открыты многообразные свойства алмаза:

- высокая твердость  $10\,000\text{ кгс/мм}^2$ ;
- высокий модуль упругости  $90\,000\text{ кгс/мм}^2$ ;
- хрупкость по некоторым направлениям;

- высокая теплопроводность (выше, чем у других твердых неметаллов);
- высокая износостойкость;
- свойства изолятора или полупроводника;
- инертен к воздействию кислот и щелочей;
- термическая стойкость: на воздухе – до 850–900 °С (затем сгорает), в вакууме – графитизируется при 1000–1200 °С;
- люминесценция – светится в рентгеновских и ультрафиолетовых лучах. Наибольшей износостойкостью обладают нелюминесцентные алмазы;
- сцинтилляция – возникновение световых вспышек и импульса электрического тока при попадании быстрых заряженных частиц (на этом свойстве основаны сцинтилляционные счетчики);
- адгезионная способность к металлам (Ni, Co и др.);
- диффузия в металлы;
- адгезия к животным жирам.

Исследованиями свойств алмазов занимались знаменитые ученые мира, совершившие великие открытия в самых разных областях науки. История открытия свойств алмаза была длительной, так как алмазу приписывались чудодейственные свойства, и никто долго не осмеливался производить над ним опыты. Открытие свойств начинается с 1694 г. Именно тогда, почти триста лет назад, в городе Флоренции, где была уже собственная академия наук – Дель Чяменто, произошло событие, которое попало в историю, положив начало официальной летописи знакомства человека со странными свойствами алмаза. Флорентийские академики Аверани и Тарджиони на глазах своего герцога Козимо III Медичи, проявлявшего интерес к научным опытам, раскаляли драгоценные камни с помощью зажигательного стекла (линзы) величиной с тарелку и зажигательного стекла размером с блюдечко. С рубином у них ничего особенного не произошло, а алмаз... исчез.

В 1709 г. Ньютон предположил плотное сложение атомов алмаза.

В 1772 г. Антуан Лавуазье создал прибор (вакуумный колпак и линзу) и провел опыты по нагреву алмаза в вакууме. Алмаз сгорел,

как уголь и фосфор, поглотив часть воздуха, находившегося под колпаком.

Научные интересы Лавуазье были разнообразны. Нередко он одновременно вел несколько разных исследований. Этому способствовал, безусловно, неугомонный характер ученого. Но была тому и еще одна серьезная причина: чтобы поставить опыт, нужна аппаратура, и тем более сложная, чем сложней опыт. А чтоб эту аппаратуру изготовить, нужно время. Отсюда неизбежные паузы в любом большом исследовании и необходимость заполнения их другими работами. Одну из пауз он и заполнил знаменитыми теперь опытами с гигантским по тем временам зажигательным стеклом – опытами, которые вовсе не имели целью получить какое-нибудь новое вещество или изобличить в несоответствии истине какую-либо освященную высоким именем средневековую теорию.

Одним из вопросов, заинтересовавших Лавуазье, стал вопрос, что произойдет с различными веществами, если нагревать их? Не сжигать, а именно нагревать под колпаком, все сильнее и сильнее...

Проект будущего прибора делает под непосредственным руководством Лавуазье опытный инженер де Верньер. Прибору придают внушительные размеры: достаточно сказать, что диаметр будущей линзы 120 см. Летом 1772 г. аппарат готов. Его устанавливают в парижском Саду инфанты. Двояковыпуклая линза собрана из двух выпукло-вогнутых чечевиц. Радиус кривизны – 240 см. «Тело» линзы – пространство между чечевицами – заполнено спиртом. Все сооружение помещается на раме. Рама, в свою очередь, опирается на подставку, укрепленную на платформе. Для точной фокусировки на платформе установлена еще одна, меньшая линза. ...Погожие августовские дни. Чистое небо, яркое солнце. Тайнственно поблескивают линзы в металлических оправках. К помосту, на котором стоит предметный стол для испытываемых веществ, подходит, подтянутый и оживленный, член королевской Академии наук, генеральный откупщик господин де Лавуазье. Он переговаривается со своими коллегами и дает указания служителю. Проходит несколько минут. Причудливое сооружение разворачивают продольной осью к солнцу.

Служитель нажимает на рычаги, регулирует винты, и в центре предметного стола обозначается ослепительный кружок – фокус линзы. В фокус линзы помещают кусок песчаника – попросту говоря, булыжник с парижской мостовой. Через шесть минут он белеет, но не плавится и не разрушается. Под луч кладут черный ружейный кремль. Кремль разлетается на куски. Сразу же плавятся в фокусе линзы железные опилки... Следующим на подставку из песчаника помещают кусочек золота в 24 карата (больше 4 г). И сконцентрированный линзой солнечный луч сразу же превращает его в блестящую круглую каплю. Только кварц выдерживает такой сильный жар да еще платина. Потом служитель приносит кусочек фосфора. Потом кусок древесного угля... Но вот на предметном столе появляется сверкающий под лучами солнца кристаллик. «Во все времена люди связывали идею совершенства со всем, что представляется редким и ценным, и они себя убедили, что все, что стоит дорого, что вне их возможностей, что трудно добываемо, должно якобы сочетать в себе редкие качества... Драгоценные камни тоже удостоились этого энтузиазма, и не прошло еще ста лет с тех пор, как им приписывались чудодейственные свойства. Одни медики рекомендовали принимать их внутрь при некоторых болезнях и вводили их в свои рецептурные формулы; другие уверяли самих себя, что достаточно носить их в кольцах, амулетах и т.д., и ожидали от них исключительного действия на живой организм. Многие физики, опередившие свой век, все же в большей или меньшей степени разделяли эти предубеждения. Даже сам Бойль, знаменитый Бойль, подобно своим современникам, приписывал драгоценным камням лечебные свойства...» Это было написано Лавуазье незадолго до опытов, о которых идет здесь речь. И, конечно же, развенчать идею совершенства на примере столь заметном не могло не казаться ему весьма соблазнительным делом. Так появился на предметном столе бриллиант. Лавуазье поднялся на помост, еще раз проверил прибор и подал знак служителю. Служитель чуть сдвинул вправо – вслед ушедшему солнцу – большую линзу, потом малую линзу. Сконцентрированный линзами солнечный луч уперся в сосуд с алмазом, кристалл вспыхнул ярким сиянием. Когда

сияние погасло, бриллиант вроде бы исчез. Лавуазье подошел к столу, вскрыл сосуд – и зрители услышали свист ворвавшегося в колбу воздуха: алмаз не исчез, но сгорел. Сгорел совершенно так же, как горят уголь или фосфор, поглотив часть находившегося под колпаком воздуха.

В то время Лавуазье не мог еще определить, что именно получается от горения алмаза, – он еще не умел отличать кислород от углекислого газа, или, говоря языком тех дней, дефлогистированный воздух от связанного воздуха.

Итак, в 1772 г. драгоценнейший из драгоценных камней, можно сказать, царь драгоценностей, был низведен в куда более скромное общество, ибо Лавуазье, доказав, что алмаз горит, как зауряднейшие химические вещества – сера, или фосфор, или уголь, – тем самым уравнивал их правах.

Следующий шаг сделал Смитсон Теннант, химик из Кембриджа, который в возрасте 24 лет был уже признанным ученым и состоял в Лондонском королевском обществе. В 1797 г. Теннант подтвердил мнение Лавуазье о составе «связанного воздуха», выделив из него чистый уголь. А спустя шесть лет он поставил опыт, который отдает той же театральностью, что и легендарное «действие» флорентийских академиков, – в золотом сосуде с селитрой Теннант сжег равные по весу порции угля, графита и алмаза. И во всех трех случаях у него образовались одинаковые количества все того же «связанного воздуха».

В 1814 г. Майкл Фарадей и Хемфри Дэви заполняли запаянный сосуд чистым кислородом и  $\text{SiO}_4$ , вычислили количество углерода.

...Хемфри Дэви родился в 1778 г. в маленьком английском городе Пензансе в семье резчика по дереву. Вот несколько параграфов его характеристики, составленной позже многочисленными биографами.

1. Исключительная память.

2. Сильнейшее стремление к учебе. Семнадцатилетний Дэви составил себе план самообразования:

- теология, или религия, изучаемая через природу или нравственные добродетели;



- география;
- моя профессия: ботаника, фармакология, учение о болезнях, анатомия, хирургия, химия;
- логика;
- языки: английский, французский, латынь, греческий, итальянский, испанский, еврейский;
- физика;
- астрономия;
- механика;
- риторика и ораторское искусство;
- история и хронология;
- математика...

Эту программу Дэви выполнял, по крайней мере, в области естественных наук.

3. Пристрастие к экспериментам. Особенно к экспериментам с необычными средствами. Дэви будет одним из первых испытывать действие электрического тока на разные вещества – и так совершит не одно открытие.

4. Оригинальность (экстравагантность? солидность?). Чего стоит, например, попытка Дэви, уже знаменитого ученого, сконструировать батарею из электрических скатов! К сожалению, батарея садилась раньше, чему сэру Хемфри удавалось ее к чему-нибудь подключить.

В юности Хемфри был отдан в ученики к аптекарю. В отличие от XX в. наука и производство еще не успели (по крайней мере, в этой части) заметно обособиться, подчиняясь закону разделения труда, аптекарь был одним из наиболее образованных людей его времени. Он не только знал свойства многих сотен, а то и тысяч веществ минерального, животного и растительного происхождения. Он знал действия, которые они производят в разных количествах и соединениях на человеческий организм. И, кроме того, он умел собственными руками изготавливать лекарства.

Старательный и сообразительный ученик мог приобрести в аптеке не только солидные знания, но и прекрасные навыки экспери-

ментатора. Во все биографии Дэви попала фраза аптекаря, у которого Дэви служил: «Можно было подумать, что он питается соляной кислотой, нашатырем, содой – столько он их извел». Прошло несколько лет упорнейшего труда, и ученик аптекаря стал образованным человеком и видным, сказали бы сейчас, специалистом. И Дэви рекомендовали в Пневматический институт – недавно открывшееся в Клифтоне под Бристолем заведение, где получали различные газы и испытывали их действие на человеке. В 1798 г. двадцатилетний Хемфри Дэви отправился туда и привез свое сочинение «Опыт исследования о природе теплоты и света». Сочинение не особенно интересовало его новых шефов – им нужна была работа, и молодому Дэви поручили исследовать азот – не очень интересный газ. С упорством и изобретательностью Дэви искал способы соединять безынициативный азот с агрессивным кислородом. Он получил и отделил один от другого, получил многочисленные окислы азота. Все они ядовиты. Не раз двадцатилетний Дэви выходил из лаборатории пошатываясь и тут же падал без сознания. Его упорство было вознаграждено. В один прекрасный день 1799 г. у него получается какое-то странное соединение азота с кислородом: бесцветное, не обладает почти никаким запахом. Оно вызывало у человека, подышавшего им, небольшое головокружение и судорожный смех. Никто до Дэви «вселяющего» действия закиси азота не обнаруживал.

...Семь клеточек в Периодической системе заполнены элементами, открытыми замечательным английским химиком, но ни одно открытие не принесло ему такой популярности, можно смело сказать, славы, как первое. В 1808 г. сэръ Хэмфри Дэви попытался получить алюминий, но потерпел неудачу. Зато именно ему мы обязаны термином «алюминий». Дэви немедленно получил приглашение в только что основанный Королевский институт. Он стал любимцем публики, посещающей публичные лекции: на ее глазах он творил чудеса. Он сделался едва ли не самым известным человеком в Лондоне, если не считать короля. В 1807 г. Дэви, разложив электрическим током от сильной батареи дотолы неразложимые «земли» – едкое кали и едкий натр, получил два новых химических элемента – калий и натрий.

В следующем 1808 г. электричество помогло ему разложить четыре «щелочные земли» и открыть еще четыре новых элемента – кальций, магний, барий и стронций. Слава химика Дэви начала греметь по всей Европе. А поскольку эти события происходили в то время, когда Англия вела беспрерывное промышленное и торговое соперничество с континентальной Францией, имя Дэви котирировалось настолько высоко, что его чествовали как полководца. В 1812 г. король Британии пожаловал безродному фермерскому внуку рыцарство, как было оно некогда пожаловано другому безродному англичанину – фермерскому сыну Исааку Ньютону.

В то время, когда Дэви купался в лучах славы, тот, кому предстояло вписать вместе с ним следующую страницу в эту историю, не был известен. Майкл Фарадей – рабочий-переплетчик, бедняк, интересующийся науками и посещающий публичные лекции (университет явно не для него). То, что кажется ему достойным внимания, он тщательно записывает, и занимается самообразованием и через много лет ему удастся устроиться в ученики к Дэви. Опыт с алмазом, который они произвели с Дэви, был следующим. Тщательно взвешенный кристалл алмаза был помещен в большой сосуд с кислородом, вес которого до и после наполнения газом тоже, разумеется, был определен самым тщательным образом. Как и следовало ожидать, теперь алмаз не смог оказать большого сопротивления жгучему солнечному лучу, сфокусированному линзой на его сверкающей грани. Он задымился, начал темнеть, почернел, вспыхнул – и исчез. Сгорел. Когда сосуд остыл, исследователи долго рассматривали его на свет, стараясь обнаружить хоть каплю влаги, хоть легкое помутнение стенок, – если бы в алмазе содержался водород, он должен был соединиться с кислородом, образовав воду. Но сосуд был идеально прозрачен. К вечеру весы дали точный и определенный ответ: после сжигания алмаза в кислороде сосуд не содержал ничего, кроме углекислоты и некоторого количества кислорода. Но Дэви не успокоился и послал Фарадея за новыми алмазами. Следующие два дня стояла на редкость ясная погода. Дэви воспользовался этим обстоятельством в полной мере. Еще несколько раз они превращали мелкие

бриллианты в невидимый газ, растворяли его, взвешивали, тщательно записывали результаты каждого опыта. Только на пятый день Дэви велел Фарадею запаковывать приборы в кофр. Исследование закончилось, прибавить к нему было нечего. Драгоценнейший из драгоценных камней оказался не просто химическим родственником самых обыкновенных горючих веществ, как фосфор или уголь. Он оказался просто тем же самым углем! Вернее, уголь и алмаз оказались двумя лицами одного и того же вещества.

В XIX в. Ломоносов предположил, что причиной высокой твердости алмаза является плотное сложение частиц, а подтверждение этому было найдено в XX в. после открытия рентгеновских лучей.

Как только было выяснено, что уголь и алмаз состоят из одних и тех же частиц, человечество стало задумываться, нельзя ли превратить уголь в алмаз. Всего через девять лет после опытов Дэви и Фарадея уже была предпринята первая зарегистрированная в истории науки попытка превратить уголь в алмаз.

### 5.3. Синтез алмаза

#### 5.3.1. Опыт Муассана

К началу 90-х гг. XIX в. об алмазе было известно уже довольно много:

1. Алмаз, уголь, графит – одно химическое вещество, следовательно, алмаз можно изготовить из графита.

2. Удельный вес алмаза (плотность) –  $3,5 \text{ г/см}^3$ , графита –  $2,2 \text{ г/см}^3$ , угля –  $1,3 \text{ г/см}^3$ , т.е. необходимы высокие давления для создания более плотной упаковки.

3. Алмаз в природе зарождается в глубине земли, где существуют высокие температура и давление. Необходимо создать эти условия.

4. Алмаз встречается в каменных и железных метеоритах, значит, железо – подходящая среда для появления алмаза.

В 1893 г. профессор Анри Муассан провел опыт по синтезу алмаза.

Большая часть исследований и открытий Муассана сделана с помощью изобретенной им самим электрической дуговой печи. Дугу, открытую русским Петровым и названную именем итальянца Вольта, заставил работать француз Муассан – одно из многих подтверждений очевиднейшей (впрочем, иногда отрицаемой) истины: интернациональности, всеобщности науки.

В дуговой печи Муассан выплавил из соединений многие тугоплавкие металлы, в их числе: молибден, вольфрам, титан, ванадий, хром, ниобий. В такой же печи он получил уран и торий. В числе карбидов, впервые изготовленных Муассаном, был карборунд – соединение углерода с кремнием, самый распространенный в нынешней промышленности абразив, одно из твердейших после алмаза веществ. Любопытно, что карборунд, или, как его называли, муассанит, сначала был синтезирован, а потом уже найден в естественном состоянии (между прочим, в алмазоносных породах). Вряд ли можно считать случайным близкое соседство этих двух твердейших веществ в недрах Земли.

Не случайность, конечно, и то, что Муассан предпринял попытку изготовить алмаз. У Муассана было самое совершенное по тем временам нагревательное устройство – дуговая печь. Из трех возможных металлов – железо, серебро, висмут – Муассан выбрал первый. Он имел все возможности поставить эксперимент возможно ближе к природе: в его печи железо не только плавилось, но и кипело. При охлаждении железа, пересыщенного углем, выделяется графит; в отличие от большинства других металлов железо при остывании не уменьшается, а увеличивается в объеме. Поэтому, если его охладить снаружи, то образовавшаяся оболочка будет сжимать остальную, стремящуюся расшириться массу, и давление внутри ее увеличится. Железо привлекало Муассана еще и тем, что оно обладает способностью в расплавленном состоянии поглощать большие количества углерода. При охлаждении железа, в котором растворен углерод, он кристаллизуется в виде графита. Это при нормальном давлении, а при высоком? При очень высоком? Не появятся ли вместо мягких плоских кристалликов графита твердые октаэдры алмаза?

Такие вопросы должен был задавать себе Муассан. Ответить на них мог только опыт.

И вот зимним утром 1893 г. ученый берет... Здесь, пожалуй, необходимо предостеречь читателей, склонных повторять опыты в домашних условиях. Да, повторить опыт Муассана при наличии кое-каких простых материалов, электрического тока и большого запаса предохранителей, в принципе, возможно. Но слишком мала вероятность, что вам повезет точно так же, как Муассану, – что вы всего-навсего разобьете очки, спалите одежду и пораните руки.

...Пока в электрической печи плескался чугун, в котором был растворен чистый углерод – «сахарный уголь», профессор готовил аппаратуру для быстрого охлаждения. Посреди лаборатории появился табурет, на нем – обыкновенная деревянная лохань, в лохани – обыкновенная холодная вода. Муассан надел фартук, закатал рукава (хорошо, что он еще догадался надеть очки!), ухватил клещами тигель с жидким чугуном и опрокинул его в лохань с водой. Когда пар рассеялся, грохот и звон разбитых стекол поутихли, а экспериментатор потушил тлевшую на нем рубашку, он заглянул в лохань, в которой все еще оставалось немного воды. Там на дне лежал слиток – бесформенный кусок безусловно быстро охладившегося чугуна. Растворение слитка в кислотах продолжалось несколько месяцев. И когда оно было окончено, на дне остался сероватый осадок, и в нем – несколько крупинок. Эти крупинки тонули в жидкости, удельный вес которой – 3. Царапали рубин и даже корунд. Почти нацело сгорали в кислороде. У Муассана не было никаких сомнений в результате опыта. Ведь он повторил в лаборатории то, что природа сделала с железным метеоритом из Каньона Дьявола. Это были мельчайшие крупинки черного цвета. Кроме одной, которую тут же нарекли «регентом» – по названию одного из самых знаменитых бриллиантов, хранящегося в Лувре. Размер муассанова «регента» был невелик – всего 0,7 мм, но, как и полагается драгоценным алмазам, кристаллик был совершенно бесцветен.

А вскоре об опыте Муассана узнал весь мир. Муассан купался в лучах славы. На его публичные лекции в Сорбонне стекалось

не меньше народу, чем в свое время на лекции Дэви о веселящем газе. Все научные журналы мира напечатали сообщения о великом открытии. Во все учебники химии и физики, во все энциклопедии вошло имя Анри Муассана – первого человека, сотворившего алмаз. Ни малейших сомнений в совершившемся ученый мир не испытывал: можно было браться за промышленное изготовление бриллиантов.

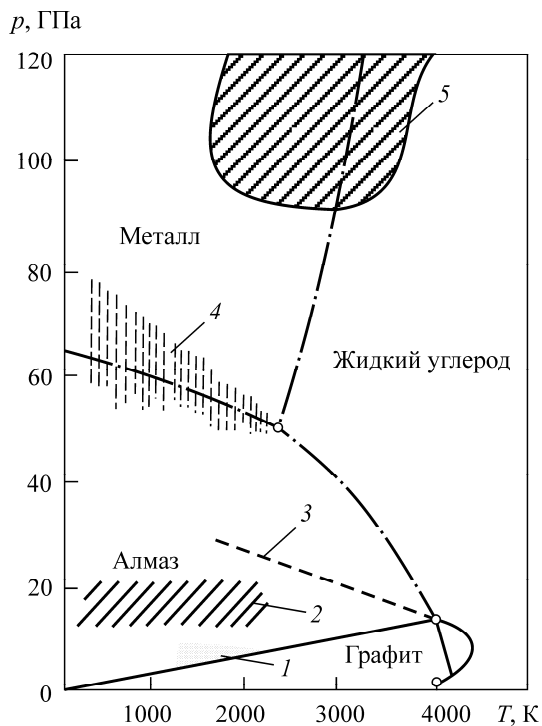


Рис. 5.9. Обобщенная фазовая диаграмма системы графит – плотные формы углерода: 1 – область каталитического превращения графит–алмаз; 2 – область прямого превращения графит–алмаз или графит–лонсдейлит; 3 – линия плавления метастабильного графита; 4 – гипотетическая область превращения в металлическую форму углерода; 5 – область ударной закалки графита с превращением в алмаз и в лонсдейлит

Пятьдесят раз повторил опыт Муассана инженер из Дюссельдорфа Леон Франк, кристаллизуя углерод из стали самых различных сортов. У него тоже получились кристаллы – твердые, с близким к алмазу коэффициентом преломления, сгорающие в кислороде почти без остатка. Но в остатке обнаруживалась двуокись кремния – кварц. И никому больше не удалось повторить опыт Муассана, как не удалось доказать, были ли полученные им кристаллы алмазами – не было доказательных методов исследований. После попыток повторить опыт Муассана стало ясно, что необходимо выяснить точные значения давления и температуры для успешного превращения угля в алмаз. За дело взялись физики. Термодинамическими расчетами занимались в разных странах одновременно О.И. Лейпунский, Банди, Бовенкер, Розенбум, Тамман и др. и на основе полученных данных была построена обобщенная диаграмма (рис. 5.9).

### 5.3.2. Фазовые превращения графит–алмаз

Для того чтобы фазовое превращение проходило, необходимо, чтобы энергия Гиббса при фазовом переходе  $\Delta G < 0$ :

$$\Delta G = E - T\Delta S + P\Delta V,$$

где  $E$  – внутренняя энергия системы;  $T$  – температура;  $\Delta S$  – энтропия;  $P$  – давление;  $\Delta V$  – объем системы.

1. Графитизация – превращение алмаза в графит. Для однокомпонентной системы условием равновесия фаз будет являться равенство термодинамических потенциалов:  $G_{\text{ал}} = G_{\text{гр}}$ .

Для фазового перехода  $\Delta G \neq 0$ . Зная то, что  $\Delta H_{\text{гр}} < \Delta H_{\text{ал}}$  запишем условие превращения:

$$\Delta G_{\text{ал} \rightarrow \text{гр}} = -(TS_{\text{ал}} - TS_{\text{гр}}) + p(V_{\text{ал}} - V_{\text{гр}}),$$

так как  $V_{\text{гр}} > V_{\text{ал}}$ , то  $P(V_{\text{ал}} - V_{\text{гр}}) < 0$ ,  $\Rightarrow \Delta G_{\text{ал} \rightarrow \text{гр}} < 0$ .

Процесс графитизации может происходить при любых температурах.

2. Алмазообразование. При атмосферном давлении графит – это устойчивая фаза, поэтому:



$$H_{\text{гр}} < H_{\text{ал}},$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{гр} \rightarrow \text{ал}}(T) = H_{\text{ал}} - H_{\text{гр}} > 0,$$

$$\Delta G_{\text{гр} \rightarrow \text{ал}} = G_{\text{ал}} - G_{\text{гр}} = -T(S_{\text{гр}} - S_{\text{ал}}) + p(V_{\text{гр}} - V_{\text{ал}}). \quad (*)$$

Так как  $p(V_{\text{гр}} - V_{\text{ал}}) > 0$ , следовательно,  $\Delta G_{\text{гр} \rightarrow \text{ал}} < 0$  при  $p < 0$  (должно происходить сжатие).

Для того чтобы произошел фазовый переход гр  $\rightarrow$  ал, необходимо воздействие высокой температуры и давления.

Уравнение диаграммы Лейпунского:

$$p = 0,55 + 2,64 \cdot 10^{-3} \cdot T.$$

Из (\*) следует, что при большом давлении фазовый переход может переходить только в фазу с меньшим удельным объемом. Таким образом, общей тенденцией фазовых превращений в твердых телах является увеличение физической плотности за счет структурных изменений.

Влияние давления на фазовые превращения зависит от положения элемента в Периодической таблице Менделеева.

В ряду при увеличении главного квантового числа  $n$  у легких элементов в условиях высоких давлений формируется структура, характерная для более тяжелых элементов при начальных условиях. Давление перехода из одного структурного типа в другой уменьшается с ростом атомного номера элемента.

В группе с высоким атомным числом структуры верхних элементов при воздействии давления изменяются на тип более тяжелый.

Вычисленные значения температуры (4000 К) и давления (12 ГПа) для синтеза алмаза поставили новую задачу – создание специальной аппаратуры и новых материалов, способных выдерживать эти условия.

### 5.3.3. Синтез алмаза при высоком статическом давлении и высокой температуре

*История создания аппаратов высокого давления.* Первые успешные опыты по синтезу алмаза были проведены 15 февраля 1953 г. в Шведской электрической компании ASEA (Швеция) и 16 декабря 1954 г. в «Дженерал электрик» (США). Для реализации синтеза необходимо было создание аппаратуры высокого давления (АВД) со следующими функциями:

- Длительное время одновременно поддерживать высокое давление и высокую температуру.
- Возможность измерять температуру и давление в реакционной зоне.
- Определять создание степени однородности температуры и давления в реакционной зоне.
- Намеренно создавать специальные условия распределения температуры и давления в реакционной зоне.

Созданием АВД параллельно занимались в разных странах.

В США в 1908 г., доктор Бриджмен начал возиться с нехитрыми механизмами, довольно похожими на велосипедный насос.

В установке Бриджмена давление, приложенное к широкой стороне ступенчатого поршня, повышалось на его другом, узком конце, входящем в узкий цилиндр. Если верхний поршень больше нижнего в 10 раз, то повысить давление можно тоже в 10 раз – за один прием. За два – в сто раз, за три – в 1000 раз, за четыре... Просто! Однако кажущаяся простота оборачивалась на деле непреодолимой сложностью конструкции. Как только число ступеней – цилиндров и поршней – превышало две, установка не желала работать. И еще одна трудность – и тоже кардинальная – была с материалами, потому что подвергать вещества высокому давлению предстояло в каком-то замкнутом объеме в какой-то камере, и ее надо было из чего-то сделать. А у самой прочной стали есть свой предел прочности, после которого сталь разорвется и камера высокого давления вместе с исследуемым веществом разлетится по лаборатории, как разорвавшаяся бомба.

Прошло несколько лет, прежде чем Бриджмену удалось сконструировать аппарат, в котором на  $1 \text{ см}^2$  поверхности испытуемого вещества приходилось около 15 т (рис. 5.10).

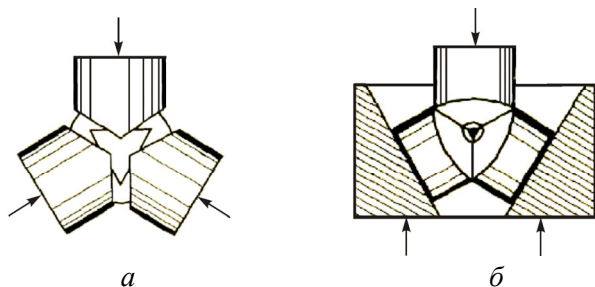


Рис. 5.10. Многопуансонный аппарат с тетраэдрическими пуансонами (Бриджмен): *a* – схема расположения пуансонов; *б* – установка в сборе, верхний пуансон удален

Доктор Бриджмен, которому в тот год исполнилось тридцать два, притащил в лабораторию дюжину сырых яиц. Это было самым началом его опытов со столь основательной «машиной» – десятков тысяч атмосфер – поэтому, при желании, можно даже притянуть к характеристике названного предмета исследования (куриных яиц) латинское выражение *ab ovo* – от яйца, в смысле «с самого начала». Полетела в ящик для мусора скорлупа, прозрачным яичным белком наполнили стальную облатку камеры высокого давления. С лязгом захлопнута тяжелая крышка прессы. Гудит мотор компрессора, нагнетающего масло в гидравлическую систему. Медленно ползет стрелка манометра: 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000... Стоп! Замолк компрессор. Через несколько минут Бриджмен откупорил первую камеру. Вместо сырого белка перед ним был вареный. Твердый, белый, упругий белок – как из крутого яйца! Одну за другой ставит лаборант под поршень камеры облатки с белком. Раз за разом белок свертывается – при комнатной температуре. Все куриные яйца реагируют на давление однозначно. На следующий день в лаборатории Бриджмена «готовят мясо». Точнее, подвергают

высокому давлению мясной белок – коллаген. Результат получается точно таким же: белок свертывается. Бриджмен решает испытать органическое вещество искусственного происхождения, идет в химическую лабораторию, советуется с коллегами и возвращается к себе со склянкой бесцветной жидкости – изопрена. Опять лязгают дверцы пресса, опять гудит компрессор, и после окончания опыта Бриджмен задумчиво раскатывает в пальцах упругий комок чего-то прозрачного, больше всего похожего на каучук. Он мог бы воскликнуть: «Синтетический полимер!», но термин этот еще не был в употреблении в 1920-х гг. А в статье об удивительном поведении органических веществ под давлением Бриджмен написал так: «Природа этих процессов до сих пор совершенно не разгадана, но результаты опытов во всяком случае наводят на мысль, что давление во многих органических соединениях может вызвать необратимые реакции». Разгадывать природу «этих процессов» – полимеризацию органических веществ под давлением – предстояло другим. А Бриджмен решил испытать под прессом фосфор (есть ли другое вещество, легче перестраивающее свою структуру?). Белый фосфор прозрачен и мягок, похож на воск и почему-то светится в темноте; достаточно слегка нагреть его в любой пробирке, и он тут же превращается в темно-красный порошок – вещество, довольно заурядное. Может быть, под давлением произойдет... К удивлению Бриджмена, красный фосфор ни во что иное превращаться под давлением не стал. Тогда он принялся за белый. Много раз белый фосфор превращался у него в красный, словно и не было никаких атмосфер. Но однажды, доведя давление до 12 000, Бриджмен извлек из камеры нечто новое: темные, почти черные крупинки с металлическим блеском, гораздо тяжелее, чем красный (не говоря уж про белый) фосфор. И не только блеском походили они на металл: черный фосфор хорошо проводил тепло и электричество. Неметалл превратился в металл. Изменились не только свойства. Изменилась внутренняя структура вещества. Над многими еще веществами колдовал потом Бриджмен. Пожалуй, самые неожиданные свойства обнаружил под давлением самое обычное и, вместе с тем, самое загадочное вещество – обыкновенная вода.

Бриджмен пробовал замораживать воду, одновременно сжимая ее. И вот в одном из опытов, когда температура в камере понизилась до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а давление повысилось почти до 2000 атм, вода превратилась в необыкновенный лед, который не всплывал, а тонул в воде. (Если бы такой лед получался сам по себе, в обычных условиях, на нашей планете, по всей вероятности, некому было бы ставить с ним опыты.)

В то же время в Швеции тоже велись работы над созданием аппаратуры для получения алмаза. Приват-доцент Балтазар фон Платен брался за самые разные дела и задачи. В конце 30-х гг. фон Платен изобрел холодильник – обыкновенный аммиачный холодильник. Он получил за него кучу денег и мог жить припеваючи и спокойно заниматься, чем хочет. Но тут фон Платеном овладела новая идея – сверхвысокие давления, прессы и пр. Несколько лет он орудовал с ними самостоятельно, потом – вещи это громоздкие и не такие уж дешевые – все же решил поискать поддержки у промышленных фирм. Кто-то ему отказал, кто-то ничего определенного не обещал; фон Платен пошел дальше и пришел в отдел исследований и развития компании ASEA (Всеобщая шведская электрическая акционерная компания). Предложение фон Платена, обращенное к начальнику отдела исследований, звучало примерно так: я изобрел аппарат, в котором получатся такие давления и температуры, что можно будет синтезировать из углерода алмаз; эксперименты уже начаты, теперь нужны средства, чтобы изготовить все это основательно. Несколько человек возились с машиной фон Платена всю войну – Швеция оставалась нейтральной и даже избежала оккупации. Затруднений было

предостаточно. Прежде всего с блоком высокого давления, который надо стягивать, как бочку, чтобы его не разорвало изнутри (рис. 5.11). Предел прочности даже у кованой стали не так уж велик – теоретически килограммов 50 на квадратный миллиметр, а у реального обруча – 10,

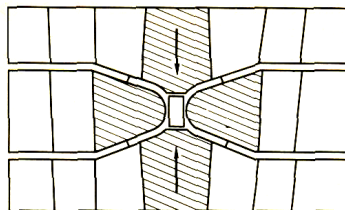


Рис. 5.11. Установка типа «цилиндр–поршень» (установка типа belt (пояс), автор – Холл)

Предел прочности даже у кованой стали не так уж велик – теоретически килограммов 50 на квадратный миллиметр, а у реального обруча – 10,

ну 15... Тысяч, а тем более десятков тысяч атмосфер никакой стальной обруч выдержать, увы, не может. И фон Платен нашел несравненно более прочную вещь, чем обруч из ковanej стали, – обыкновенные рояльные струны. И в первых конструкциях его аппаратов блок высокого давления был обмотан струнами. Наматывали по 300 км (!) струн, а потом, после сжатия камеры, разматывали их опять, чтобы вскрыть камеру. Но никаких алмазов в этих камерах пока не получалось.

15 февраля 1953 г. исследователи, как всегда, работали в лаборатории. Начали в 8 утра, сняли давление в 10. Извлекли спекшийся материал из камеры уже после обеда, часа в три. Тогда, в 50-х гг., это длилось долго – надо было все расковыривать, медь, тальк, спекшееся железо. Они считали, что в камере минуты две держалось около 80 000 атм и примерно 2500 °С; так было не в первый раз. Все шло, как обычно, до той самой минуты, когда они, вскрыв пробу, сразу заметили: нет, что-то не так. В серой затвердевшей массе, какую они видели десятки, а то и сотни раз, были зерна, множество мелких кристалликов – зеленоватых, желтоватых, черных... Часа через два у них была готова рентгенограмма, сделанная тут же в лаборатории. Она не оставляла сомнений – это были кристаллики алмаза! Помощники бросились делать все возможные анализы. И к 8 часам вечера, когда анализы были окончены, они с той же несомненностью подтвердили, что получился искусственный алмаз. На следующий день рентгенограммы сделали в Стокгольмском университете. Все подтвердилось. А затем... Затем обо всем происшедшем никто больше не узнал. И так продолжалось до тех пор, пока в марте 1955 г. в Лондоне, не вышел 4471-й выпуск всемирно известного журнала «Nature», в котором была напечатана статья, не имеющая ни малейшего отношения к шведскому синтезу. В ней сообщалось о синтезе алмаза в США.

Один из руководителей группы по получению синтетического алмаза в «Дженерал электрик» (США) Холл вспоминал: «16 декабря 1954 г. после завершения опыта, я вскрыл камеру и заметил там маленькие треугольные пластинки. Они пропускали свет, падавший из окна. Я исследовал достаточно много естественных алмазов и потому

сразу увидел, что эти треугольники явно подобны алмазам. Я так заволновался, что у меня начало учащенно биться сердце и я почувствовал такую слабость, что пришлось сесть в кресло, чтобы прийти в себя. Посидев немного, я взялся за микроскоп. Материал из камеры оказался поликристаллической массой, состоящей из множества маленьких октаэдров с характерными треугольными гранями кристалликов. Я чувствовал, что это алмазы. Но это нужно было доказать. У меня уже были случаи, когда я синтезировал шпинели и принимал их за алмазы. И я совсем не хотел снова попасть пальцем в небо...»

«Доказать» значило следующее. Компания «Дженерал электрик» оговорила условия идентификации – то, что получится в аппарате, будет признано алмазом, если это подтвердит:

- 1) рентгенограмма,
- 2) оптическая характеристика,
- 3) твердость,
- 4) химический анализ,
- 5) внешняя форма,
- 6) и самое главное – воспроизведение синтеза другими лицами.

Об успешном опыте воспроизведения синтеза алмаза Холл вспоминал так: «...Это было в четверг. Часть материала я передал в рентгеновскую лабораторию, чтобы там сделали рентгенограмму. А сам принялся за прочие исследования: проверил твердость полученного вещества, оптическую рефракцию, плотность и, наконец, сжег несколько крупниц. Все подтверждало: это алмаз. В понедельник пришли рентгенограммы – алмаз! Следующие пятнадцать дней ушли на повторные опыты, я проделал их 27 раз – в точности аналогичных тому опыту, что был сделан 16 декабря. И двадцать раз я получал алмазы. Теперь у меня уже не оставалось сомнений: проблема алмазного синтеза успешно решена. Но по правилам фирмы надо было, чтобы опыт воспроизвели другие лица. Первая проверка была сделана 31 декабря – д-р Хью Вудбери из «Дженерал электрик», руководствуясь моими указаниями, изготовил алмазы. 17 и 18 января тот же д-р Хью Вудбери и д-р Ричард Ориани, каждый

трижды, повторили эксперимент, который я сделал 16 декабря, и во всех шести случаях получили алмазы. Насколько я знаю, наша лаборатория была первой, где синтезированные алмазы были проверены всеми существующими способами. И дополнительно еще двумя: алмазов было изготовлено столько, что их можно было подержать на ладони и еще можно было слышать, как они царапают разные твердые тела! И то, и другое ощущение доставило нам особенное удовольствие...»

**Измерение температуры и давления в аппаратуре высокого давления.** Давление в твердых средах выше 2,5 ГПа измеряется путем регистрации скачкообразных изменений электрического сопротивления некоторых металлов в точках их фазовых переходов, происходящих при определении давления.

Существует международная шкала давлений, в которую входят Hg ( $p = 0,75$  ГПа), Vi ( $p = 2,55$  ГПа), Te ( $p = 16$  ГПа) и другие металлы.

Проволочки из металлов помещаются в камеру высокого давления и их сопротивление измеряется по схеме моста, однако точность метода невысокая.

Измерение температуры производят в камере непосредственно термопарой. Спай термопары вводится в горячую зону камеры высокого давления через пуансон.

До 1200 К используется термопара хромель/алюмель (ХА), до 1900 К – Pt/Pt – Rh (ППР), более 1900 К – W/Re (ВР).

**Механизм превращения графита в алмаз.** Механизм атомной перестройки графита в алмаз обусловлен изменением конфигурации  $sp^2$  (графит)  $\rightarrow sp^3$  (алмаз).

Под действием изменения давления происходит сжатие графита по оси С и сдвигка углеродных слоев, что приводит к образованию ромбоэдрической модификации графита с уменьшенным расстоянием между углеродными слоями. Такой сдвиг с энергетической точки зрения протекает легко под действием градиентов давления и температуры, так как силы связи между слоями графита в 6 раз слабее, чем в слое. Затем в этой промежуточной форме



плоские углеродные слои гофрируются и получается структура алмаза.

Это превращение имеет признаки мартенситного перехода.

### 5.3.4. Современные способы синтеза алмазов

В настоящее время используются следующие способы синтеза алмазов: получение алмаза при высоких статических давлениях и высоких температурах; ударным сжатием; горячим изостатическим прессованием (ГИП); из газовой фазы при низких давлениях; лазерный синтез; плазменное осаждение; детонационное напыление и др.

#### **Каталитический синтез.**

Применение катализаторов позволяет снизить температуру до 1150–1200 °С и давление до 4–4,5 ГПа (рис. 5.12).

#### *Требования к катализаторам:*

1. Катализатор должен хорошо растворять углерод (как с образованием карбидов, так и без их образования). Так, например, в Fe растворяется 4,3 % С при 1140 °С, в Ni – 2,2 % С при 1318 °С, в Pt – 1,2 % С при 1734 °С.

2. Катализатор должен обладать высокой адгезией к углероду. Чем меньше угол смачивания, тем больше выход алмаза.

3. Катализатор должен обладать электронной конфигурацией особого характера.

4. Катализаторами могут быть:

- 1) Mn, Cr, Ta, Fe, Ni и их сплавы;
- 2) сплавы Ti, Zr, Hf, V, W, Mo, Nb с Cu, Ag, Au;
- 3) сплавы Al-Cu, Mg-Cu, Mg-Sn.

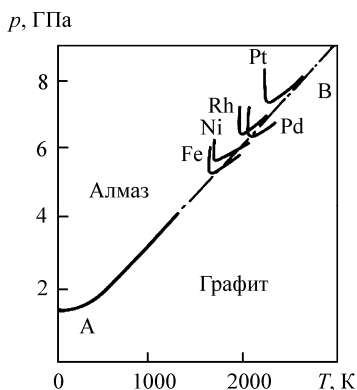


Рис. 5.12. Фазовая диаграмма для каталитического синтеза алмаза (показаны температуры и давления областей синтеза алмаза с катализаторами из металлов)

Катализаторы подбираются экспериментальным путем.

Механизм каталитического синтеза еще до конца не выяснен, некоторые из гипотез приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Механизмы каталитического синтеза (гипотезы) и их сущность

№ п/п	Механизм синтеза	Сущность гипотезы
1	Выкристаллизовывание алмазов из пересыщенного раствора углерода в металле при температуре и давлении синтеза	Металл является только растворителем, без проявления каталитического действия
2	Заполнение всех октаэдрических и половины тетраэдрических пустот в ГЦК решетке металла растворителя атомами углерода с образованием алмазной решетки	
3	Образование наивысших карбидов металла-растворителя, распад их при температуре синтеза на обедненный углеродом карбид и кристаллы алмаза	Металл является растворителем и проявляет каталитические свойства
4	Образование ромбоэдрического графита при высоком давлении, притяжение половины атомов графита катионами металла, гофрировка слоев графита и образование алмазной решетки	Металл является катализатором в жидком и твердом состояниях
5	Внедрение атомов катализатора в межслоевые пространства коллоидных пакетов графита, образование нестойких соединений, перестройка графитовых пакетов в алмазную решетку при повышенном давлении	

**Синтез алмазов ударным сжатием.** Реализован впервые в СССР в 1961 г. Сущность метода такова: рядом с объектом производят направленный взрыв высокой мощности, при этом в течение времени порядка микросекунд по образцу проходит ударная волна и одновременно с возрастанием давления резко повышается температура.

Параметры процесса:  $P_{\text{дин}} = 40 \dots 60$  ГПа.  $T = 3500 \dots 4000$  К.

Конечный продукт – это кристаллы, состоящие из алмаза и лонсдейлита с высокодефектной структурой и размером 40–80 нм.

Недостатки метода:

- трудность регулировки процесса, так как давление и температура функционально связаны между собой;
- кратковременность действия, из-за чего зародившиеся кристаллы лишены возможности роста;
- механизм синтеза – мартенситный;
- исходное вещество – графит, смесь графита с металлами, органические вещества, фуллерены.

В процессе фазового превращения графита в алмаз все виды углерода будут стремиться превратиться в фазу с наименьшим термодинамическим потенциалом ( $G$ ). Однако для этого необходимо преодолеть термодинамический барьер – энергию активации  $E$  (рис. 5.13).

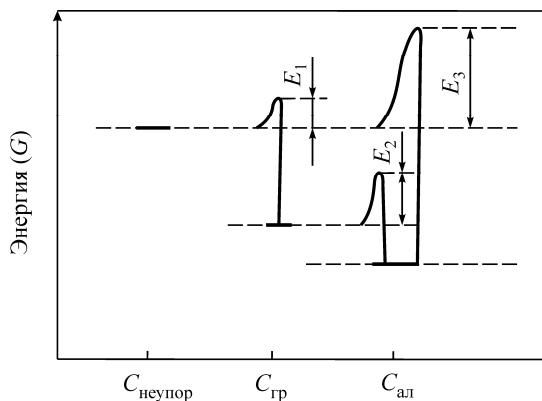


Рис. 5.13. Качественная диаграмма энергетiki взаимных превращений различных модификаций углерода при  $p$ - $T$ -условиях, соответствующих термодинамической устойчивости алмаза

Роль исходного углеродного материала: для синтеза необходима графитизация, так как чем совершеннее структура графита, тем легче протекает превращение (см. рис. 5.13), а способность к алмазообра-

зованию коксов и саж зависит от легкости их графитизации, и дефектность структуры графита сохраняется в алмазе.

**Получение алмаза из газовой фазы при низких давлениях.**

В системах, находящихся при постоянных давлении и температуре, все самопроизвольные процессы протекают с уменьшением тер-

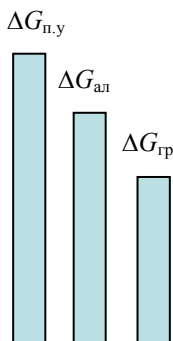
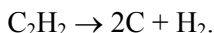


Рис. 5.14. Качественная диаграмма термодинамических потенциалов парообразного углерода, алмаза, графита

динамического потенциала системы. Однако часто наблюдается случай, когда в результате течения процесса значение термодинамического потенциала падает не до самого низкого уровня, а задерживается на несколько более высоком, с которого может упасть на самый низкий. В случае фазовых превращений парообразный углерод как самая неустойчивая фаза превращается в алмаз.

В условиях превращения углеродных фаз друг в друга из парообразного углерода должен образоваться графит, но с учетом правила ступеней с некоторой долей вероятности может образоваться и алмаз (рис. 5.14).

Для получения активного атомарного углерода проводят терморазложение углеродсодержащих газообразных веществ:



В реакционную камеру предварительно вводят затравочные алмазные кристаллы.

### 5.4. Алмазные пленки

Правильнее называть алмазные пленки углеродными, так как углеродные пленки имеют структуру только ближнего порядка, соответствующую алмазной. Структура такой пленки – трехмерное образование атомов углерода, сгруппированных в алмазо- и графитоподобные фрагменты структуры (рис. 5.15).

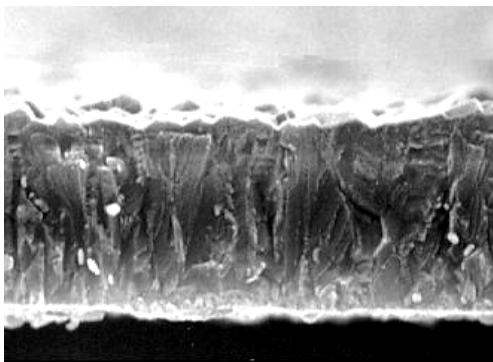


Рис. 5.15. Структура углеродной пленки

*Свойства пленок:*

- плотность – 2,4–4,0 г/см<sup>3</sup>;
- прозрачность, твердость, световой показатель преломления,
- химическая стойкость как у природного алмаза;
- высокая теплопроводность (выше, чем у Cu и Ag);
- термическая стабильность на воздухе (до 600 °С).

*Применение пленок:*

- износоустойчивый инструмент – подшипники;
- оптические системы – линзы, очки;
- средства связи – излучающие элементы громкоговорителей, воспроизводящие звук с предельной частотой;
- элементы микросхем компьютеров; в качестве полупроводника алмазная пленка может заменить Si или Ge; пленки позволяют уменьшить размеры схемы и увеличить скорость работы.

**Способы получения пленок**

*Газопламенный способ.* Исходные вещества  $C_2H_2 + O_2$ . Давление  $p = 1$  атм, без ограничительной камеры. Скорость роста пленки 100–150 мкм/ч. Наносят на режущий инструмент из WC–Co.

*Паровое осаждение:*

- PVD – физическое паровое осаждение,
- CVD – химическое паровое осаждение,

PECVD – химическое осаждение при участии паровой плазмы,  
MOCVD – металлоорганическое паровое осаждение из паровой фазы,

PECVD – плазмохимическое осаждение.

Сущность паровых способов заключается в отрыве атомов водорода от молекул метана ( $\text{CH}_4$ ) или других углеводородов и образовании связей C–C при осаждении на поверхности. Контроль параметров процесса обеспечивает образование алмаза, а не графита. Основным компонентом является углеводород. Водород в этих процессах предотвращает образование двойных связей между атомами углерода. В результате углерод соединяется одинарными связями, необходимыми для образования алмазных кристаллов.

*Плазменный способ.* Применяется плазменный дуговой разряд. Температура  $t = 5000$  °С. Скорость роста пленки 200–250 мкм/ч. Реакционный газ  $\text{H}_2 + 1\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$ . Давление в камере 100–760 Торр. Подложка разогревается до 800–900 °С. Толщина получаемой пленки до 120 мкм. Наносят на TiC,  $\text{Mo}_2\text{C}$  и другие карбиды.

*Магнито-, микроволновое плазменное осаждение.* Температура подложки 850 °С, что позволяет наносить пленки даже на некоторые пластмассы. Реакционный газ  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ . Давление  $p = 10 \dots 15$  Торр. Скорость роста пленки 1,6 мкм/ч.

## 5.5. Нитрид углерода

В 1989 г. Liu и Cohen рассчитали возможность существования нитрида углерода ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ).  $\text{C}_3\text{N}_4$  имеет в структуре одинарные, двойные, тройные ковалентные связи, модификации его представлены в табл. 5.3, на рис. 5.16.

*Методы получения  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ .* Исходные вещества: графит, аморфный углерод,  $\text{C}_{60}$  и криогенный азот.

Способы: ионно-лучевое осаждение; импульсная лазерная абляция; ионное и вакуумное осаждение; магнетронное осаждение; плазменное разложение  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ .

## Структуры нитрида углерода

Структура	Характеристики структуры	Свойства
1. Ромбоэдрическая	$sp^3$ -гибридизация, структура подобна дефектной графитовой с одной вакансией атома углерода на четыре атома азота, межатомные связи слабые	Высокая сжимаемость, хороший изолятор
2. Кубическая	Азот в $sp^3$ -гибридизации, структура типа сфалерита с одной вакансией на кубическую ячейку	Минимальная сжимаемость, хороший изолятор
3. Гексагональная ( $\beta$ - $C_3N_4$ )	Азот в $sp^2$ -гибридизации, самая высокая энергия связей, наиболее устойчивая структура; решетка в виде трехмерных решеток с 6, 8, 12 замкнутыми кольцами с чередующимися атомами углерода и азота; каждый атом углерода находится в искаженной тетраэдрической координации из атомов азота; каждый атом азота имеет трехкратную координацию из атомов углерода, расположенных с атомами азота в одной плоскости	Минимальная сжимаемость, модуль упругости примерно равен модулю упругости для алмаза

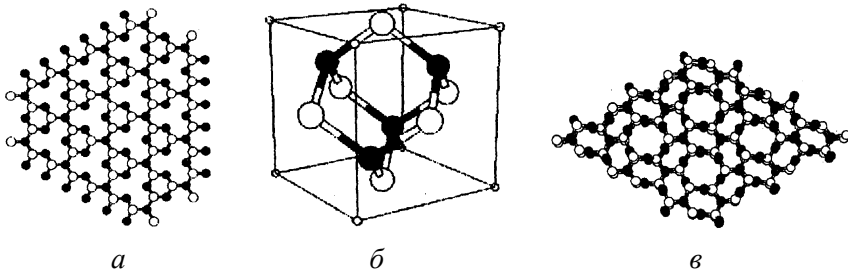


Рис. 5.16. Кристаллические решетки ромбоэдрического (*a*), кубического (*б*) и гексагонального (*в*) нитрида углерода

Наличие  $sp^2$ -гибридизации с короткими связями дает основание предположить возможность синтеза нанотрубок состава  $B_xC_yN_z$ , которые будут служить новыми формами тонких покрытий или армирующих систем. Уже получены нанотрубки BN,  $BC_2N$ ,  $BC_3$ .

## 5.6. Нитрид бора

Среди СТМ нитрид бора обладает наиболее высокой твердостью, зависящей от энергии межатомных связей (рис. 5.17).

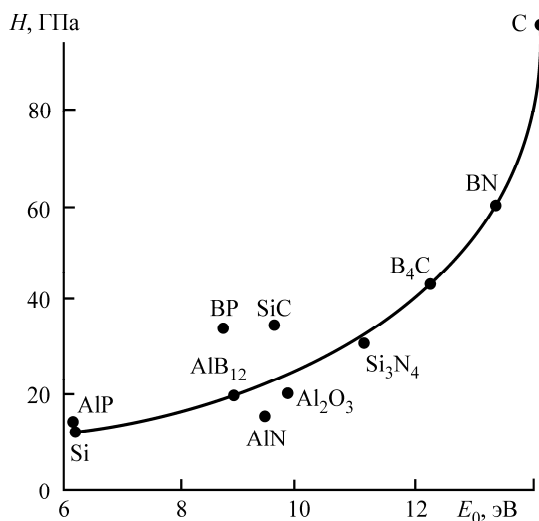


Рис. 5.17. Зависимость микротвердости от энергии межатомной связи для СТМ

Нитрид бора существует в нескольких модификациях (рис. 5.18).

1. Гексагональная структура. Состоит из двух ГПУ решеток элементов А и В, вставленных друг в друга, образуются слоистые структуры из гексагональных колец (BN, графит).

2. Решетка вюрцита. Состоит из двух гексагональных плотноупакованных решеток элементов А и В, вставленных друг в друга и сдвинутых вдоль вертикальной оси (BN, AlN).



3. Решетка сфалерита (BN, BP, AlP, SiC). Построена из правильных тетраэдров, в которых атомы одного элемента связаны с четырьмя атомами другого элемента. Два соседних тетраэдра ориентированы так, что базисные треугольники повернуты друг относительно друга на  $60^\circ$  (две вставленные друг в друга ГЦК решетки).

4. Соединения внедрения ( $Me_4X$ ,  $Me_2X$ ,  $MeX$ ,  $MeX_2$ ).

Способы получения нитрида бора сходны со способами получения синтетического алмаза (табл. 5.4).

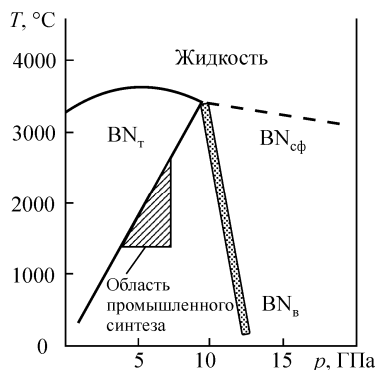


Рис. 5.18. Фазовая  $p$ - $T$ -диаграмма нитрида бора

Таблица 5.4

### Классификация и способы получения СТМ (СА и BN)

№ п/п	Структура	Способы получения
1	Монокристаллы	Кристаллизация из расплава при высоком динамическом давлении. Кристаллизация из расплава при высоком статическом давлении. Кристаллизация при низком давлении из расплавов, растворов, эпитаксиальный синтез. Лазерное и радиационное облучение, плазменное осаждение
2	Поликристаллы	Высокотемпературное спекание при высоком динамическом давлении. Высокотемпературное спекание при высоком статическом давлении. ГИП, спекание в газостатах. Эпитаксиальный синтез
3	Композиты	Высокотемпературное спекание при высоком динамическом давлении. Высокотемпературное спекание при высоком статическом давлении. Лазерный, плазменный, детонационный синтез

Свойства синтезированного нитрида бора зависят от способа его получения (табл. 5.5, рис. 5.19).

Таблица 5.5

Способы получения поликристаллических СТМ

Группа	Способ получения	Примеры
I	$G \rightarrow A$ в присутствии сплава-растворителя $BN_r \rightarrow BN_{cf}$ в присутствии растворителя	Карбонадо, баллас, Эльбор-Р
Ia	$BN_r \rightarrow BN_{cf}$ (прямой) $BN_b \rightarrow BN_{cf}$	Белбор, исмит-2, ПТНБ-ИК1, исмит-3, гексанит-Р, WBN T4, WBN T5, WBN T8
II	Спекание порошков алмаза без активирующих добавок при высоких давлениях и температурах	Мегадаймонд, карбонит
III	Спекание порошков алмаза с активирующими добавками	Синдакс, геосет, формсет
	Спекание порошков КРБ с активирующими добавками	Амборит, киборит, композит 05-ИТ
IV	Формирование двухслойных пластин на твердосплавной подложке с поликристаллическим алмазным режущим слоем	Синдит, мегапакс, страто-пакс, компакс, ДА-100, ДА-200, БПА
	Формирование двухслойных пластин на твердосплавной подложке с режущим слоем из ПСТМ на основе КНБ	BZN Compacts, BN-200, BN-100, БПК

Твердость СТМ, ГПа:

природный алмаз .....	56–102
синтетический баллас .....	60
СВ-Б .....	90–100
мегадаймонд .....	78
карбонит .....	39–44
компакс .....	65–80
синдит 025 .....	50
сумидиа DA-200 .....	42–50

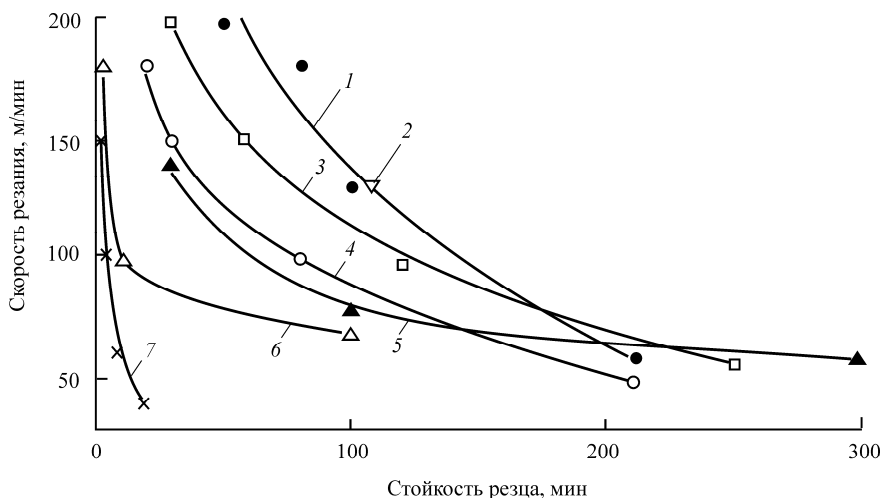


Рис. 5.19. Стойкость резцов, оснащенных материалами на основе КНБ при различных скоростях резания: 1, 4 – БПК; 2 – BZN Compacts («Дженерал электрик», США); 3 – BN 200 («Сумитомо электрик», Япония); 5 – амборит («Де Бирс», Англия); 6 – QBN VX230 («Тошиба тангелойс», Япония); 7 – твердый сплав BK10. Обрабатываемая сталь: 1, 2, 7 – ХВГ (60 HRC); 3, 6 – SKD-11 (61 HRC); 4 – ШХ15 (62HRC); 5 – D2 (60 HRC)

## 5.7. Алмазный и абразивный инструмент

Инструмент делится на два вида:

1. Режущий элемент из СТМ (один или несколько), закрепленный в оправке – буровые коронки, карандаши, резцы. Режущий элемент прикрепляется методом пайки, накатки, чеканки, опрессовки или завальцовки.

2. Композиционный – режущий, шлифовальный (рис. 5.20).

Структура композиционного инструмента сложнее (рис. 5.21) и содержит несколько фаз, выполняющих определенные функции, приведенные в табл. 5.6.



Рис. 5.20. Режущий инструмент с закреплением кристалла СТМ в оправке

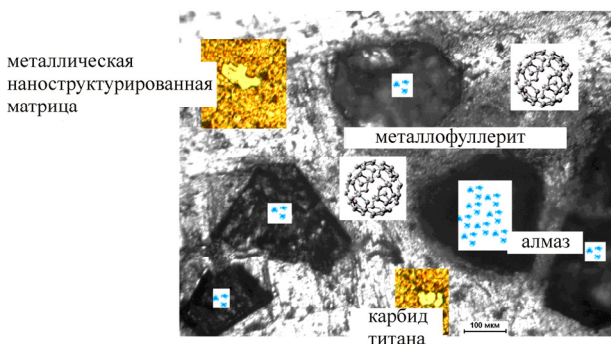


Рис. 5.21. Структура алмазного инструмента

Таблица 5.6

Структура композиционного инструмента

Структурные составляющие	Хим. состав, содержание	Функции
1. Алмазные зерна или зерна СТМ	Алмаз или СТМ, концентрация 12,5–75 об.%	Обеспечение резания
2. Связка (матрица): керамическая органическая металлическая	$Al_2O_3$ , $SiO_2$ , минералы Бакелит, вулканит Ni, Co, Cu-Sn, Cu-Al...	Удержание алмазного зерна. Полирующее действие. Уменьшение коэффициента трения. Обеспечение самозатачиваемости. Придание прочности, жесткости, вязкости. Отвод тепла

Структурные составляющие	Хим. состав, содержание	Функции
3. Наполнитель для матрицы: кермической органической металлической	10–20 % $B_4C$ или без наполнителя $B_4C$ , $Al_2O_3$ , $SiC$ , минералы $B_4C$ , $Al_2O_3$ , $SiC$ , $WC$ , $BN$	Повышение прочности и твердости связки. Участие в процессе резания. Улучшение теплоотвода (для керамической и органической матриц)
4. Поры	Меньше 25 %	Удаление обрабатываемого материала

Относительная износостойкость композиционного материала (КМ) с одинаковой концентрацией СТМ зависит от твердости зерен СТМ (табл. 5.7).

Таблица 5.7

## Относительная износостойкость КМ

Вещество	Относительная микротвердость	Относительная абразивостойкость
Алмаз	1,0	1,0
Кубический нитрид бора BN	0,8	0,6
Карбид бора $B_4C$	0,4	0,5–0,6
Карбид кремния $SiC$	0,33	0,25–,45
Корунд $Al_2O_3$	0,2	0,14–0,16
Наждак	0,1	0,03–0,08

Методы изготовления композиционных материалов многочисленны (рис. 5.22).

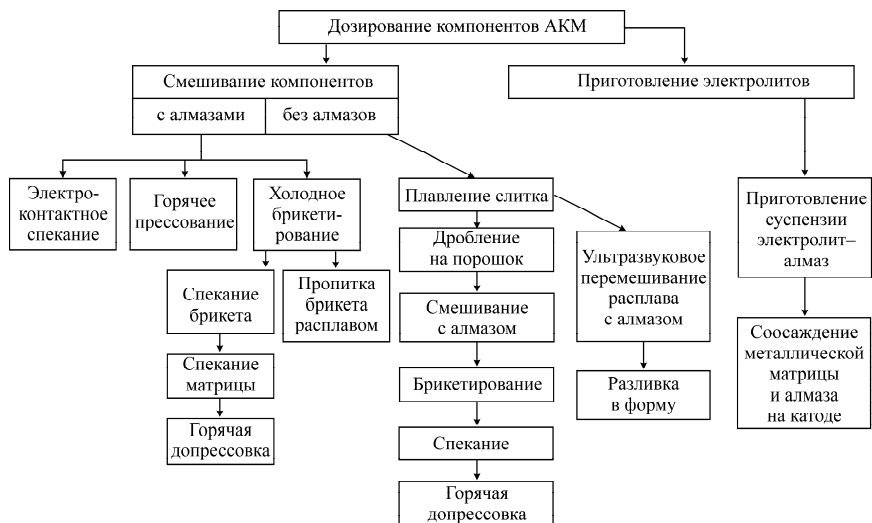


Рис. 5.22. Методы изготовления алмазного композиционного инструмента

Рассмотрим преимущества и недостатки наиболее распространенных видов алмазного инструмента (АИ): изготовленного с использованием гальванического нанесения алмазного покрытия, методом порошковой металлургии и спекания алмазных частиц.



Рис. 5.23. Конструкция гальванического АИ

К достоинствам *гальванического алмазного инструмента* (рис. 5.23) следует отнести:

1. Возможность достаточно плотно уложить зерна на поверхности заготовки и, как следствие, высокие режущие свойства.
2. Возможность изготавливать достаточно мелкие формы инструмента для супертонкой работы, что практически невозможно для других способов.
3. Возможность изготавливать самый широкий спектр форм инструмента.
4. Относительная простота изготовления и низкое содержание в нем алмазных зерен, что

позволяет изготавливать инструмент с наименьшими затратами, следовательно, продавать его по цене значительно ниже, чем другие виды алмазного инструмента.

К слабым сторонам этого вида инструмента можно отнести:

- Снижение режущих свойств по мере изнашивания единственного слоя алмаза, его постепенное затупление.
- «Облысение» тех участков кромок рабочей части инструмента, которые эксплуатируются больше других.
- Относительная недолговечность инструмента, так как после снашивания одного слоя он практически приходит в негодность.

Основные достоинства *спеченного алмазного инструмента* (рис. 5.24):

1. Высокая износостойкость, долговечность, обеспечиваемая наличием множества слоев алмаза по всему объему инструмента.

2. Стабильность режущих свойств, обеспечиваемая постоянным обновлением глубинных слоев алмаза, которые обнажаются по мере изнашивания верхних слоев.

3. Прирабатываемость и «мягкая» работа.

К слабым сторонам следует отнести:

- Невозможность изготовления очень мелких форм из-за механического крепления алмазов в связке, что резко снижает ассортимент данного вида инструмента.

- Ограниченная концентрация алмаза по сравнению с гальваническим инструментом, что несколько снижает режущие свойства.

- Дороговизна инструмента.

Изготовление *цельно-алмазного инструмента* включает в себя следующие операции. Сначала в форму засыпаются специально подготовленные алмазные зерна, затем они вибрационно уплотняются. Затем форма помещается в вакуумную печь, где при температуре плавления связки происходит заполнение оставшегося свободного пространства сплавом и диффузионная сварка зерен друг с другом.

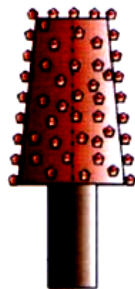


Рис. 5.24. Конструкция инструмента, изготовленного методом порошковой металлургии



Рис. 5.25. Конструкция цельно-алмазного инструмента

В результате получается инструмент с предельно возможным заполнением всего рабочего пространства алмазными зернами, которые, кроме того, «намертво» приварены друг к другу. Практически нет возможности в это пространство втиснуть даже одно лишнее алмазное зерно (рис. 5.25).

Достоинства цельно-алмазного инструмента:

1. Предельно высокая скорость обработки, обеспечиваемая предельной плотностью заполнения алмазными зернами всего объема.
2. Высокая стойкость и, особенно, кромкостойкость и, как следствие, долговечность.
3. Надежность и стабильность его режущих свойств, обеспечиваемых многослойной сварной конструкцией.
4. Возможность изготовления малогабаритных инструментов с незначительной толщиной режущих граней любой формы.
5. Высокая термостойкость связки (выше 1000 °С), обеспечивающая надежную работу без охлаждения и абсолютную стойкость к любому количеству циклов стерилизации.
6. Меньшее биение рабочей поверхности за счет особенностей технологии производства, что удлиняет срок службы наконечников.
7. Оптимальное соотношение цена/ресурс при обработке стоматологических материалов.

Износостойкость композиционного АИ зависит от механизма работы зерна СТМ следующим образом: при работе у закрепленного зерна изнашивается выступающая из связки поверхность. Инструмент работает, пока зерно удерживается в связке. При благоприятном режиме работы обрабатываемая поверхность не контактирует с матрицей, пространство между поверхностью и матрицей заполнено стружкой, которая истирает матрицу, происходит выпадение изношенных зерен и осколков, обнажается для работы следующий слой зерен. Если мат-



рица истирается быстро, то алмазные зерна не успевают вырабатывать свой ресурс и выпадают. Если матрица истирается медленно, то новые зерна не вступают в работу и образуют вместе с матрицей общую поверхность, происходит нагрев, заполировывание и затупление инструмента. Оптимальный режим работы – самозатачивание: матрица и зерно изнашиваются синхронно.

Области применения СТМ:

- абразивная обработка;
- огнеупоры;
- нагреватели электропечей;
- конструкционные изделия для работы при температурах выше 1500 °С;
- ударопрочные изделия (с дисперсной структурой, армированные вискерами).

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите структуру и свойства, назовите области применения сверхтвердых материалов.
2. Назовите закономерности фазовых превращений при высоких давлениях.
3. Опишите методы получения синтетических алмазов и СТМ.
4. Охарактеризуйте структуру и свойства нитрида бора.
5. Опишите структуру, свойства, получение и применение углеродных пленок и пленок из нитрида углерода.
6. Назовите виды алмазного инструмента, опишите механизм работы алмазного зерна.
7. Какие технологии производства алмазного инструмента вы знаете?

## Глава 6

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Одно из наиболее перспективных направлений современного материаловедения – создание интеллектуальных материалов, обладающих способностями самораспознавать (сенсорная функция), оценивать, принимать решение (процессорная функция) и возбуждать ответную реакцию (эффекторная функция). Примером разумной реакции служит залечивание трещины в специальной керамике за счет ее плавления. В отношении металлических материалов можно отметить только одно – лучшие из них являются интеллектными. К «умным» металлическим материалам можно отнести стали с метастабильным аустенитом и сплав с памятью формы.

#### 6.1. Стали с метастабильным аустенитом

##### 6.1.1. Структура метастабильных аустенитных сталей

Лучшие материалы современной техники основаны на использовании состояния, далекого от термодинамического равновесия: с мелким зерном и содержащие фазы, неравновесные в условиях эксплуатации.

Термодинамически неравновесные состояния обеспечивают большее разнообразие свойств, поскольку возрастает число независимых параметров, влияющих на состояние системы. Существуют условия, когда энергия внешнего воздействия может быть израсходована на образование новой фазы. Например, новой фазой в метастабильных аустенитных сталях является мартенсит деформации, получаемый в результате фазового перехода в процессе эксплуатации.

Метастабильные высокопрочные аустенитные стали (МАС) называют TRIP-сталями или ПНП-сталями.

TRIP-сталь (англ. Transformation-Induced Plasticity) – метастабильная высокопрочная аустенитная сталь с высокой пластичностью.

ПНП-сталь (в отечественной литературе) – пластичность, введенная превращением.

Высокий комплекс механических свойств этих сталей обеспечивается протеканием мартенситного превращения в процессе объемной пластической деформации.

Преимущества МАС по сравнению с мартенситными сталями:

- абразивная износостойкость выше;
- повышенные значения трещиностойкости, ударной вязкости, предела выносливости.

Могут быть использованы в качестве материала для конструкций, работающих в условиях ударных нагрузок и в контакте с абразивосодержащими средами (горнодобывающая промышленность, нефте- и газопромысловое оборудование).

*Группы литых метастабильных сталей:*

- материалы на основе систем Fe-Mn-C и Fe-Ni-C с различным содержанием углерода и легирующих элементов (110Г13, Г12-Г20, Н30, 40Н25 и др.);
- хромомарганцевые стали (30Х13Г9, 80ГХ4 и др.);
- хромоникелевые стали с низким содержанием углерода типа 07Х15Н5Д2Т (с повышенной вязкостью);
- высокоуглеродистые экономнолегируемые марганцеванадиевые и хромоникелевые стали 110Н4Х3, 130Г6Ф2.

*Эффект упрочнения МАС* в процессе деформации определяется следующими основными факторами:

- 1) деформационным упрочнением аустенита;
- 2) количеством, прочностью и распределением образующейся при деформации  $\alpha$ -мартенситной фазы;
- 3) наклепом кристаллов мартенсита деформации.

Благодаря тому, что действие двух последних факторов, вносящих существенный вклад в упрочнение, присуще только МАС, эти стали обладают более высокой способностью к упрочнению, чем близкие по составу стабильные аустенитные стали.

*Устойчивость  $\gamma$ -фазы.* Экспериментальные исследования тонкой структуры материала (измерение упругих модулей, нейтронография, диффузное рассеяние электронов, ЯГР) свидетельствуют, что перед мартенситным превращением происходят внутрифазовые превращения – обратимые изменения устойчивости и тонкой структуры  $\gamma$ -фазы. Аномальное состояние аустенита перед превращением и в интервале мартенситного превращения характеризуется прогрессирующим уменьшением сил связи атомов в  $\gamma$ -фазе.

*Механизм повышения пластичности и вязкости разрушения.* Высокая пластичность и вязкость разрушения обусловлены развитием мартенситного превращения в процессе деформирования, так как при тепловой обработке аустенит обедняется углеродом и легирующими элементами и становится менее устойчивым (метастабильным). Большое количество Ni, Mo, Mn ведет к тому, что после закалки мартенситного превращения не происходит, т.е. структура остается аустенитной.

Если такую сталь подвергнуть деформации, то возникающий наклеп переводит аустенит в нестабильное состояние. Степень деформации выбирается такой, чтобы получить в данной стали неустойчивое состояние, т.е. последующее охлаждение или дополнительная деформация будут вызывать в стали мартенситное превращение.

Переход аустенита в мартенсит будет наблюдаться не во всем объеме детали, а лишь в тех местах, где появляются микротрещины. Образование микротрещин сопровождается локальной пластической деформацией ее вершины, но эта деформация вызывает мартенситное превращение, в результате чего прочность в этом месте увеличивается и разрушение прекращается. Металл сам себя «лечит» в тех местах, где появляются разрушения. Такой эффект самоупрочнения в процессе эксплуатации позволяет деталям работать длительное время без разрушения.

*Условия превращения метастабильного аустенита в мартенсит в стали 110Г13.* Химический состав стали является в известном смысле «критическим», он находится вблизи границы области  $\gamma$ -твердого раствора. Небольшого изменения состава достаточно для

потери стабильности аустенита при деформации. Химическая неоднородность, свойственная марганцевым сталям, способствует дестабилизации аустенита.

*Устойчивость аустенита и состав стали.* В классических работах школы И.Н. Богачева показано, что в условиях динамического воздействия максимальной стойкостью обладают МАС, претерпевающие при деформации фазовые превращения аустенит – мартенсит, причем наилучшие показатели имеют стали систем Fe-Mn.

Стали системы Fe-Ni имеют несколько меньшую способность к упрочнению при деформации, однако на этих сплавах при содержании Ni около 30 % обнаружен эффект повышения пластичности, обусловленный мартенситным превращением.

### 6.1.2. Технология получения литых МАС

Состав сталей 25Н25М4Г, 30Х9Н8М4Г2С2, 25Н24М4, 24Н21Г2С2М4, 30Х10Г10, 14Х14АГ12 подобран таким образом, чтобы после закалки от температуры 1000–1100 °С они имели устойчивую аустенитную структуру ( $M_n$  лежит ниже 0 °С). Аустенитная структура обладает высокой вязкостью, но низким пределом текучести. Для упрочнения стали подвергают специальной тепловой обработке – пластической деформации с большими степенями обжатия (50–80 %) при температуре 400–600 °С, которая ниже температуры рекристаллизации. При этом деформационное упрочнение (наклеп) совмещается с карбидным упрочнением, развивающимся в результате деформационного старения. Насыщенная дислокационная структура, создаваемая пластической деформацией, дополнительно стабилизируется выделяющимися дисперсными частицами карбидов. В результате деформационно-термического упрочнения предел текучести повышается до 1800 МПа. При этом сталям свойственны высокая пластичность ( $\delta > 20$  %) и трещиностойкость.

Недостатки таких сталей: высокая стоимость; необходимость проведения теплой деформации; требуется мощное оборудование. Наибольшей прочностью обладают среднеуглеродистые стали после

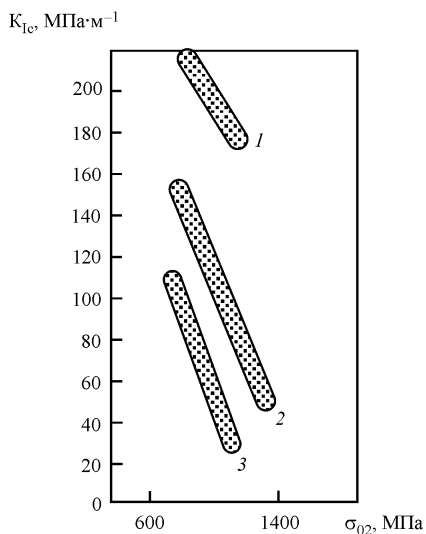


Рис. 6.1. Соотношение между пределом текучести и вязкостью разрушения высокопрочных сталей: 1 – метастабильных аустенитных; 2 – мартенситно-стареющих; 3 – хромо-никелевых

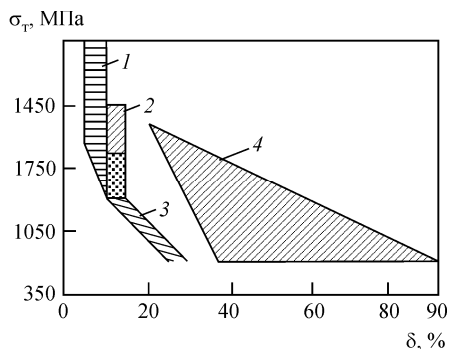


Рис. 6.2. Соотношение между пределом текучести и пластичностью высокопрочных сталей: 1 – среднеуглеродистых, упрочненных ТМО; 2 – мартенситно-стареющих; 3 – среднеуглеродистых легированных без ТМО; 4 – метастабильных аустенитных

термомеханической обработки (ТМО), а наибольшей пластичностью при одинаковой прочности – метастабильные аустенитные стали (рис. 6.1 и 6.2).

### 6.1.3. Технология получения порошковых МАС

Высокопрочные материалы получают путем использования порошков сталей и длительной цементации (920 °С, 25 ч) или двукратного прессования. В результате предел прочности составил 1380–1920 МПа, а ударная вязкость 20–53 кДж (200–530 кДж/м<sup>2</sup>).

Порошковые стали ПК50Н4 (0,45–0,55 % С; 4 % Ni) и ПК50Н6 (0,45–0,55 % С; 6 % Ni), получаемые из поликомпонентной шихты

однократным прессованием при давлении 600 МПа и спеканием в водороде ( $T = 1200$  °С) или в вакууме ( $T = 1300$  °С), пористостью 4–6 %, после термообработки имеют следующие механические свойства:  $\sigma_b = 1150 \dots 1780$  МПа,  $K_{Ic} = 1195 \dots 2230$  Н/мм<sup>3/2</sup>, 43...48 HRC. Высокие механические свойства порошковых МАС достигнуты благодаря деформационному аустенитно-мартенситного превращению.

Идея создания порошковых концентрационно-неоднородных TRIP-сталей основана на реализации заданного распределения легирующих добавок. Доказана возможность в процессе наведенного деформацией мартенситного перехода роста прочности за счет увеличения напряжений, достаточных для раскрытия характерных дефектов, а улучшение трещиностойкости обусловлено дополнительными энергетическими затратами, необходимыми для структурных превращений в слоях, примыкающих к поверхности разрушения.

Фазовые превращения в микрообъемах могут протекать только в том случае, когда концентрация легирующих элементов обеспечивает температуру термодинамического равновесия между  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазами.  $T_0$  выше температуры испытаний  $t_{исп}$ . В связи с этим по мере уменьшения доли  $A_{ост}$  при  $T_0 \leq t_{исп}$  механические свойства растут. После того как достигнуто состояние, обеспечивающее полный распад аустенита, дальнейшая гомогенизация приводит к уменьшению количества остаточного аустенита, снижается объем  $\alpha$ - $\gamma$ -превращения при нагружении и механические свойства уменьшаются.

На температуру термодинамического равновесия могут оказывать и технологические факторы: методы получения порошков, наличие примесей, восстановительная способность атмосферы спекания и др. Наилучшему сочетанию механических свойств концентрационно-неоднородных порошковых сталей соответствует оптимальная концентрационная неоднородность распределения легирующих добавок.

***Превращения на поверхности трения.*** Возможность использования концентрационной неоднородности для реализации фазовых превращений при трении и разрушении была впервые отмечена Ш. Такайо в 1991 г.

Образование мартенсита деформации в узкой приповерхностной зоне приводит к появлению внутренних напряжений сжатия в объеме металла, охваченном мартенситным превращением. На их преодоление при последующих циклах требуются дополнительные расходы энергии, в результате чего на разрушение остается меньше энергии абразива. Пластичность, наведенная превращением в TRIP-сталях, связана с образованием мартенсита деформации. (*Мартенсит деформации* [strain-induced martensite] – мартенсит, образующийся в результате пластической деформации исходной фазы при  $t > t_m$ ). Высокая кавитационная стойкость сталей с механически нестабильным аустенитом обусловлена образованием под действием гидравлических микроударов мартенсита деформации в поверхностном слое материала.

Исследованы превращения метастабильного аустенита в порошковых сталях с 6–18 % никеля. После спекания во всех сталях сформировались  $\alpha$ -фаза (феррит + перлит) и  $\gamma$ -фаза (аустенит) на основе железа, количество которого было пропорционально содержанию никеля, но незначительно зависело от температуры спекания (рис. 6.3).

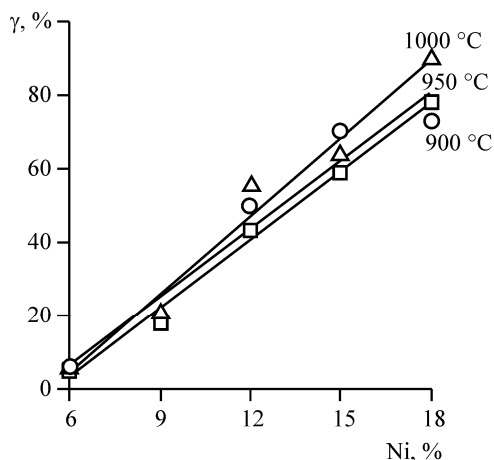


Рис. 6.3. Зависимость количества  $\gamma$ -фазы от содержания никеля в образцах, спекенных при 900, 950, 1000 °C



Гомогенность распределения никеля в сталях при спекании, определяемая по коэффициенту вариации концентрации (КВК) никеля, зависела от температуры спекания и концентрации никеля: чем выше была температура и чем больше было никеля в стали, тем однороднее формировался твердый раствор (рис. 6.4).

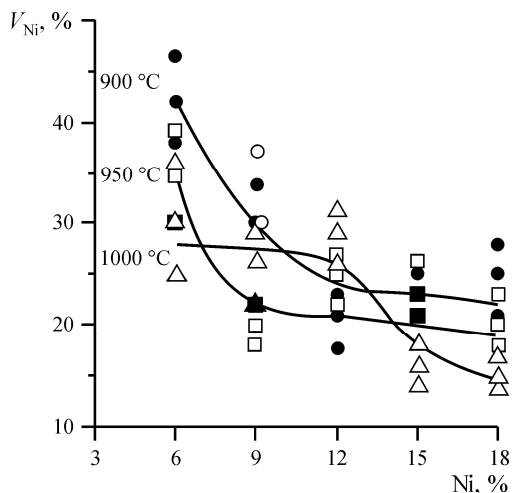


Рис. 6.4. Коэффициент вариации концентрации никеля  $V_{Ni}$  в спеченных при 900, 950, 1000 °C порошковых сталях

Степень устойчивости аустенита оценивали экспериментально по диаграммам изотермического распада аустенита. Анализ С-образных кривых показал, что увеличение содержания никеля и температуры спекания приводит к повышению устойчивости аустенита: С-образные кривые смещаются вправо, в сторону увеличения продолжительности распада.

Установлено, что негомогенность твердого раствора системы железо-никель оказывает значительное влияние на кинетику распада переохлажденного аустенита – устойчивость аустенита более гомогенных растворов в данных сталях (спеченных при 1000 °C) высока даже при наличии пористости и карбидов.

Особенности структуры исследованных порошковых никелевых сталей, выявленные при изучении гомогенизации стали, оказали существенное влияние на свойства этих сталей. При испытаниях на трение  $\gamma$ -фаза (аустенит) превращалась в  $\alpha'$ -фазу (мартенсит деформации) (рис. 6.5). Видно по площади под пиком, что в результате трения количество аустенита уменьшается, а мартенсита трения ( $\alpha'$ -фаза) увеличивается (рис. 6.6).

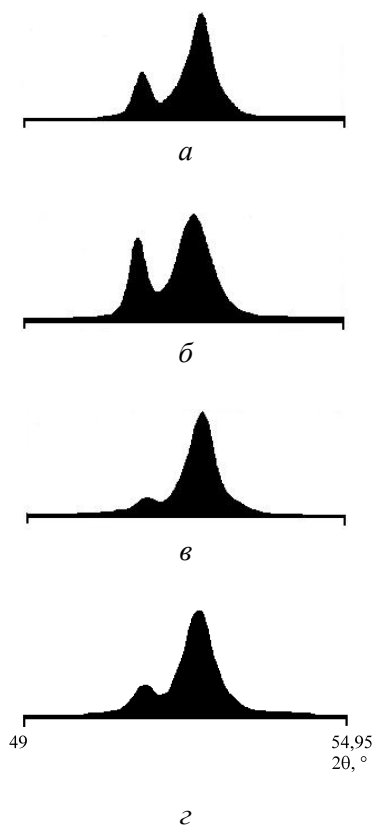


Рис. 6.5. Дифрактограммы порошковых сталей: *a* – с исходной поверхности ПК10Н12; *б* – с исходной поверхности ПК10Н15; *в* – с поверхности ПК10Н12 после трения по стали 45; *г* – с поверхности ПК10Н15 после трения по стали 45. Левый пик –  $\gamma$ -фаза, правый пик –  $\alpha'$ -фаза

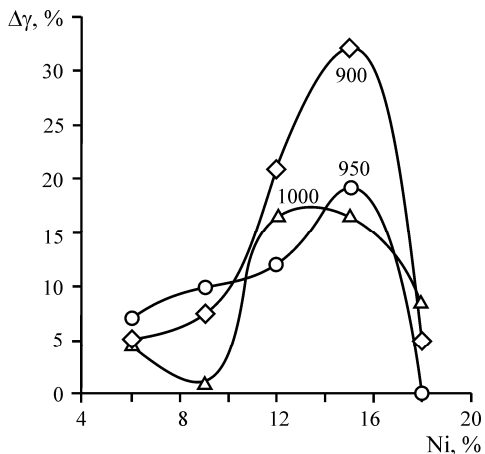
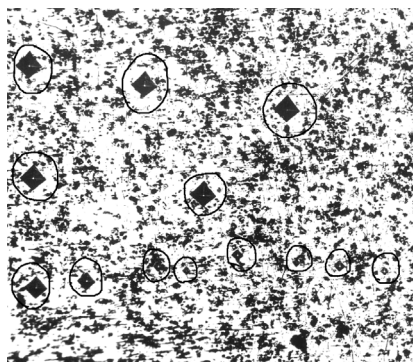


Рис. 6.6. Объем фазового превращения  $\Delta\gamma$  при трении в сталях с различным содержанием никеля, спеченных при различных температурах ( $^{\circ}\text{C}$ )

Появление после трения более твердой фазы – мартенсита – обнаружено и микроиндентированием образца (рис. 6.7 и 6.8).



Поверхность трения

Рис. 6.7. Отпечатки индентора микротвердомера в зоне образования мартенсита ПК10Н15ТiС8.  $\times 320$



Рис. 6.8. Изменение микротвердости в зоне трения по стали вглубь от поверхности контакта

Аналогичные явления были обнаружены при исследовании микротвердости, прочности и ударной вязкости. Объем фазовых превращений ( $\Delta V_{\gamma\text{-Fe}}$ ) был максимален в сталях с содержанием никеля 12–15 % (КВК никеля 15–25 %). Максимум твердости, обусловленный превращением метастабильного аустенита в мартенсит при вдавливании индентора, установлен при тех же концентрациях никеля (рис. 6.9).

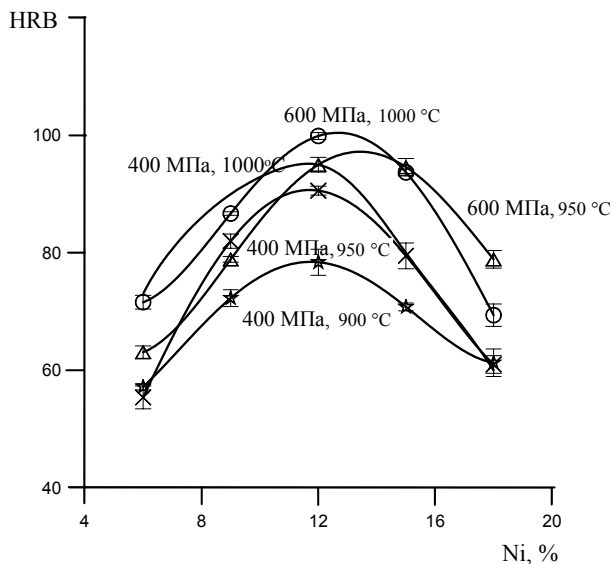


Рис. 6.9. Твердость сталей с различным содержанием никеля, спрессованных при давлении 400–600 МПа и спеченных при температурах 900–1000 °C

Незначительный объем фазового превращения и пониженные значения твердости зафиксированы при содержании никеля 6–9 % и 18 %. В первом случае обсуждаемое явление обусловлено низким содержанием аустенита в исходной структуре, а во втором – более высокой стабильностью аустенита. Объем фазовых превращений ( $\Delta V_{\gamma\text{-Fe}}$ ) в стали с 12 % Ni составил 10 %, а в стали с 15 % Ni – 20 % (при температуре спекания 950 °C). Увеличение объема  $\gamma\text{-}\alpha'$ -превращений в стали, содержащей 15 % никеля, может быть связано с формированием большего количества метастабильного аустенита в исходной структуре. Ширина зоны фазовых превращений  $s$ , определенная по микротвердости в зоне трения, также подтверждает, что больший объем превращений произошел в стали с 15 % Ni –  $s = 300$  мкм, в стали с 12 % Ni  $s = 100$  мкм.

Исследованы структура и свойства концентрационно-неоднородной механически легированной системы железо–никель. В сталях Fe + 12 % Ni с уровнем КВК никеля 14–20 % обнаружен эффект фазового превращения при разрушении. Зависимости КВК никеля в сталях имели немонотонный характер (рис. 6.10). Степень неоднородной

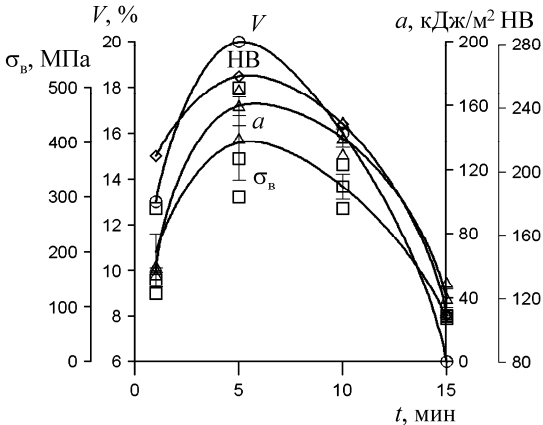


Рис. 6.10. Зависимость КВК и свойств от времени механического легирования в спеченных сталях Fe + 12 % Ni

родности распределения никеля обеспечивала нестабильное состояние аустенита и фазовое превращение. Уровень физико-механических свойств коррелировал со значениями КВК никеля. Функциональная модель влияния концентрационной неоднородности распределения никеля на свойства сталей показывает, что максимальный уровень физико-механических свойств достигается при  $V = 14 \dots 20 \%$  (рис. 6.11).

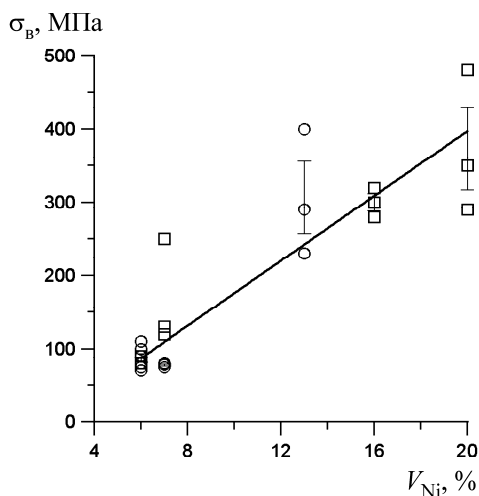


Рис. 6.11. Зависимость свойств от уровня неоднородности распределения никеля для МЛ сталей с 6 % (○) и 12 % (□) никеля

**Увеличение параметра трещиностойкости метастабильных сталей.** При исследовании никелевых концентрационно-неоднородных сталей с метастабильным аустенитом установлено, что существуют немонотонные зависимости механических свойств от концентрационной неоднородности, которые согласуются между собой.

Вклад аустенитно-мартенситного превращения, происходящего при испытании, в увеличение параметра трещиностойкости  $K_{Ic}$  можно оценить, исходя из предположения о том, что дополнительная

энергия  $\delta\Gamma$ , расходуемая на разрушение образцов с метастабильным аустенитом, определяется энергией фазового превращения и его объемной долей  $f$ :

$$\delta\Gamma = (G_{Ic} - G_0)dS = W_{np}fdV,$$

где  $G_{Ic}$  и  $G_0$  – интенсивность высвобождающейся энергии при фазовом превращении и без него;  $W_{np}$  – удельная энергия фазового превращения;  $f$  – объемная доля фазового превращения.

Связь между трещиностойкостью  $K_{Ic}$  и интенсивностью высвобождения энергии известна:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E}(1 - \nu^2),$$

где  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  – коэффициент Пуассона. В связи с этим параметр трещиностойкости  $K_{Ic}$  стали, в которой происходит распад аустенита при испытании, вычислен по его значению для этой же стали без фазовых превращений

$$K_{Ic} = \sqrt{\left(K'_{Ic}\right)^2 + \frac{W_{np}fEh}{1 - \nu^2}},$$

где  $K'_{Ic}$  – значение  $K_{Ic}$  без фазовых превращений;  $h$  – толщина слоя, в котором происходят фазовые превращения; определяется металлографически на боковой поверхности шлифа и находится экспериментально. Таким образом, повышенная вязкость разрушения сталей связана с дополнительными энергетическими затратами на фазовые превращения.

На основе механически легированных сталей создан алмазосодержащий инструмент для резки природного камня. Известное направление повышения служебных характеристик алмазного инструмента – создание термодинамически неравновесной структуры (путем сверхскоростной закалки или использования дисперсных порошков). Неравновесность структуры может быть реализована также при формировании в связке метастабильных фаз, которые при фазовом превращении способствуют упрочнению связки и закрепле-

нию алмазных зерен, что улучшает эксплуатационные свойства алмазного инструмента. Поверхностные рабочие слои деталей из метастабильных материалов изменяют свой фазовый состав и свойства в процессе самого рабочего нагружения, значительно упрочняясь за счет образования мартенсита деформации. Деформационное упрочнение аустенита обусловлено процессами, приводящими к повышению общей плотности дислокаций, изменению характера их распределения, а также образованием мартенсита деформации (фазы с более высокой твердостью) и созданием в зернах аустенита прочного каркаса из пластин мартенсита, препятствующих сдвиговым процессам в аустените.

Разработанные стали обладают высоким запасом вязкости и достаточным уровнем прочности, кроме того, повышенной активностью по отношению к спеканию. Алмазный инструмент (АИ) был изготовлен из металлической матрицы (порошки железа и никеля в количестве 6–18 %), наполнителя (порошок карбида титана в количестве 8 %) и порошка синтетических алмазов в количестве 12,5 об. %.

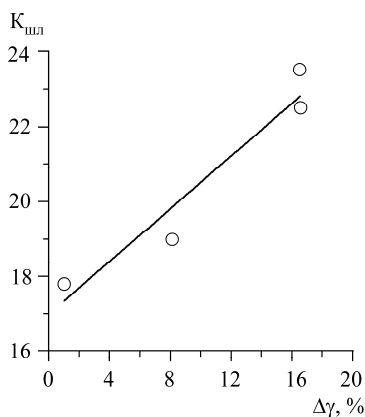


Рис. 6.12. Зависимость коэффициента шлифования  $K_{шл}$  инструмента, содержащего 12,5 % алмазного порошка, от объема фазового превращения при трении в связке инструмента.  $T_{сп} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

При спекании в АИ формировались фуллериды.

При трении по абразиву алмазного инструмента с концентрационно-неоднородной матрицей на основе железа, легированного никелем, происходило деформационное аустенитно-мартенситное превращение. Коэффициент шлифования ( $K_{шл} = m_a/\Delta m_c$ ) зависел от объема аустенитно-мартенситного превращения прямо пропорционально. При испытаниях режущих свойств наилучшее значение коэффициента шлифования показал алмазный инструмент на основе стали с 12 % Ni (рис. 6.12). На-



меньшее значение коэффициента шлифования у инструмента на основе сталей с 6 и 18 % Ni. Это объясняется их низкой твердостью при отсутствии фазового превращения: в связке 6 % Ni из-за отсутствия метастабильного аустенита, а в связках с 18–21 % никеля из-за высокой стабильности аустенита. О степени стабильности аустенита судили по диаграммам распада аустенита, концентрационной неоднородности, пористости сталей. Улучшение свойств обусловлено расходом части энергии разрушения на деформационное превращение остаточного аустенита в мартенсит при нагружении. Превращение аустенит–мартенсит происходит с увеличением объема материала, что способствует дополнительному закреплению зерен в связке и улучшению режущих свойств. Особенностью структурного состояния АИ было то, что фазовые превращения носили циклический характер во времени, вызванный условиями работы при трении (нагрев–охлаждение).

Исследовали влияние различных производственных факторов на производительность алмазного инструмента и расход алмазов в нем на операции грубой шлифовки (обдирки). Варьировали расход воды (л/мин), давление прижима (кгс/см<sup>2</sup>) и прочность обрабатываемой поверхности (породу камня) (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Свойства пород, по которым проводили шлифовку

Свойства камня	Мансуровски	Габбро	Джилль-тау	Цветок Украины
Плотность г/см <sup>3</sup>	2,75	3,28	2,69	2,71
Пористость, %	1,19			0,6–3,1
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,77	0,05	0,35	0,3
$\sigma_v$ при сжатии, МПа	127,1	313	870	1255

Испытаны 3 состава, отличающиеся содержанием никеля (табл. 6.2). По данным рис. 6.13 видно, что при содержании Ni в связке 12 % наблюдали самый низкий расход алмазов: при испытатель-

ных нагрузках метастабильный аустенит распался с образованием мартенсита, и чем больше было изменение  $\Delta\gamma$ , тем тверже была связка, были выше производительность и ниже расход алмазов.

Таблица 6.2

Фазовый состав и свойства связок АИ

Содержание Ni, %	Пористость, %	HRB	$\gamma$ , %	$\Delta\gamma$ , %, после трения	$K_{шл}$
6	21	70	9	4	17,5
12	21	95	44	17	24
18	20	70	82	8	20

Зависимость коэффициента шлифования АИ на стальной связке от содержания никеля в сталях, спеченных при 1000 °С, имеет вид

$$K_{шл} = \Delta m_k / \Delta m_{AI},$$

где  $\Delta m_k$  – масса сошлифованного камня;  $\Delta m_{AI}$  – масса износа инструмента.

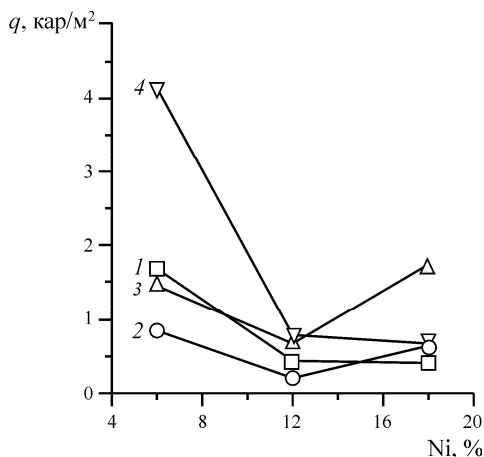


Рис. 6.13. Зависимость расхода алмазов от содержания Ni в связке (1 – Мансуровски, 2 – Габбро, 3 – Джиль-тау, 4 – Цветок Украины)

Данные производственных испытаний коррелируют с коэффициентом шлифования из табл. 6.3. В результате анализа зависимости удельного расхода от прочности камня (рис. 6.14) установлено, что наибольший расход алмазов наблюдался у состава с 6 % никеля при шлифовке самого прочного камня «Цветок Украины». Самым универсальным инструментом можно считать инструмент с содержанием Ni 12 %, этот инструмент одинаково экономично работал как

Таблица 6.3

Расход алмазов в АИ при производственных испытаниях

Порода мрамора	Площадь реза, м <sup>2</sup>	Норматив удельного расхода алмазов, кар/м <sup>2</sup>	Расход алмазов, кар	
			норма	факт
Коелга	19,06	0,15	72,18	31,55
Уфалей	78,68	0,3		
Буравщина	0,5	0,5		
Сюськюенсаари	6,98	1,3		
Габбро-диабаз	3,68	1,4		

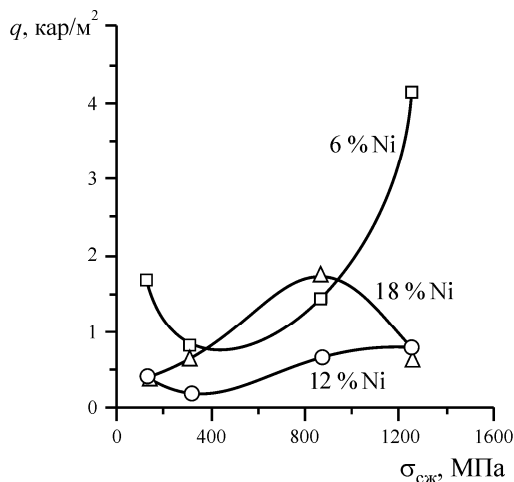


Рис. 6.14. Зависимость расхода алмазов от предела прочности камня

по мягким, так и по твердым породам. Опытная партия инструмента прошла промышленные испытания. Удельный расход алмазов был меньше заданного ГОСТ 16115–85 в 2,3 раза (см. табл. 6.3). При сравнительных производственных испытаниях инструмента, обладающего твердостью связки 82 HRB, ударной вязкостью инструмента 30 кДж/м<sup>2</sup>, установлены существенно лучшие показатели по сравнению с аналогами на других металлических связках (табл. 6.4). Производственные испытания алмазного инструмента при резке мраморов типа Коелгинского показали удельный расход алмазов 0,05 кар/м<sup>2</sup>, что в 3 раза меньше существующей нормы (норматив удельного расхода алмазов при резке этой же породы мрамора: природных – 0,07 кар/м<sup>2</sup>, синтетических – 0,15 кар/м<sup>2</sup>).

Таблица 6.4

Сравнительная характеристика удельного расхода алмазов в сегментах при резке мрамора месторождения Шабры

Параметр	Разработанный в НЦ ПМ, г. Пермь	«Кемит-ЛТД», г. Кемерово	«СИАЛ», г. Новосибирск
Основа связки	Железо	Медь	Медь
Марка алмазов	АС 160	АС 160	А 5 (природ.)
Удельный расход алмазов, кар/м <sup>2</sup>	0,05	0,06	0,11

Кроме того, алмазный инструмент с разработанной связкой может быть применен для резки и шлифовки горных пород различной твердости (от мраморов до гранитов), поскольку режущие свойства оказались связаны с объемом фазовых превращений, зависящих от нагрузки.

## 6.2. Интерметаллические материалы

Интерметаллические соединения (интерметаллиды) – соединения металлов между собой, а также с германием и кремнием. Существует около 1500 соединений с 200 типами кристаллических решеток.

Применение интерметаллических сплавов:

- защитные покрытия,
- накопители водорода,
- сверхпроводники,
- магнитотвердые материалы,
- конструкционные сплавы,
- жаропрочные сплавы,
- сплавы с памятью формы.

Классификация интерметаллидов:

1) дальтони́ды (соединения постоянного состава) – NiAl, LiAl, AuZn;

2) бертоллиды (соединения переменного состава) – Ni<sub>3</sub>Al, FeAl, TiAl;

3) соединения Курнакова (неупорядоченные твердые растворы с неупорядоченным строением границ зерен) – Ti<sub>3</sub>Al, Zr<sub>3</sub>Al, Fe<sub>3</sub>Al, CuZn.

Характерная особенность интерметаллидов – высокая твердость и хрупкость при комнатной температуре (кроме соединений Курнакова).

**Потеря пластичности интерметаллидов.** Для пластического деформирования необходимо выполнение правила Мизеса: для деформации поликристаллов без нарушения сплошности должно действовать не менее 5 независимых систем скольжения, для которых критические сдвигающие напряжения меньше прочности адгезии. Например, пластическая деформация Ti<sub>3</sub>Al при комнатной температуре ограничена, так как дислокации способны скользить не более чем по 5 плоскостям, в процессе деформации происходит скопление дислокаций и зарождение микротрещин.

Для обеспечения пластичности необходимо разупорядочение межзеренных границ. Например, Ni<sub>3</sub>Al – скольжение по 5 плоскостям, но границы упорядоченные, которые формируются в процессе кристаллизации одновременно с упорядочением.

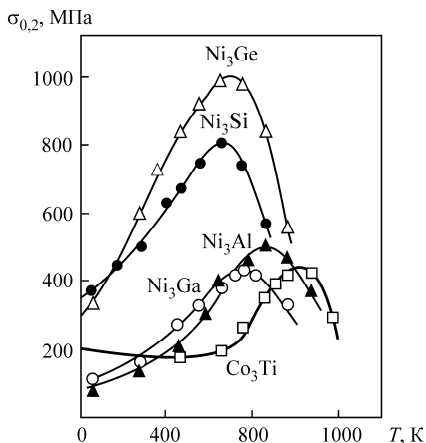


Рис. 6.15. Влияние температуры на предел текучести интретметаллидов

рушаются хрупко по границам зерен, а соединения марганца с железом – пластично по телу зерна.

### 6.2.1. Сплавы с памятью формы

Металлы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), относятся к числу наиболее ярких представителей материалов со специальными свойствами. Повышенный интерес к этому металлургическому феномену обусловлен уникальным сочетанием высоких механических характеристик, сопротивления усталости, коррозионной стойкости и необычных свойств, таких как термомеханическая память, реактивное напряжение, основанных на термоупругом мартенситном превращении. Особенностью сплавов с ЭПФ является ярко выраженная зависимость большинства свойств от структуры. Значения физико-механических характеристик меняются в несколько раз при обратимом фазовом переходе аустенит – мартенсит для разных сплавов в интервале температур обычно от  $-150$  до  $+150$  °С.

ЭПФ наблюдается в системах CsCl, Fe<sub>3</sub>Al, Ti<sub>50</sub>Ni<sub>47,5</sub>Fe<sub>2,5</sub>, Cu<sub>3</sub>Al (табл. 6.5).

Соединения Курнакова (кроме Ti<sub>3</sub>Al), которые кристаллизуются из жидкости как неупорядоченные твердые растворы с неупорядоченным строением границ зерен, пластичны при комнатной температуре (рис. 6.15).

Установлено, что увеличение пластичности наблюдается:

- при уменьшении разницы валентностей компонентов,
- при уменьшении размерного несоответствия компонентов.

Например, соединения никеля с германием и кремнием раз-

Таблица 6.5

## Состав и свойства сплавов с эффектом памяти формы

Сплав	Состав	$M_s$ , °C	Температурный гистерезис превращения, °C	Изменение кристаллической структуры	Наличие или отсутствие упорядоченной структуры	Объемные изменения
Ag-Cd	44-49 % (ат.) Cd	-190...-50	≈15	B2→M2H	Упорядоченная	-16
Au-Cd	46,5-50 % (ат.) Cd	30...100	≈15	B2→M2H	-- « --	-0,41
Cu-Al-Ni	14-14,5 % (по массе) Al, 3-4,5 % (по массе) Ni	-140...100	≈35	DO <sub>2</sub> →L2 <sub>1</sub>	-- « --	-0,30
Cu-Au-Zn	23-28 % (ат.) Al, 45-47 % (ат.) Zn	-190...40	≈6	Сплав ра→M18R	-- « --	-0,25
Cu-Sn	~15 % (ат.) Sn	-120...30	—	DO <sub>3</sub> →2H или 18R	-- « --	—
Cu-Zn	38,5-41,5 % (по массе) Zn	-180...-10	≈10	B2→9R или M9R	-- « --	-0,6
Cu-Zn-X (X-Si, Sn, Al, Ga)	Несколько процентов (по массе) X	-180...100	≈10	B2→9R или M9R DO <sub>3</sub> →18R или M18R	-- « --	

Окончание табл. 6.5

Сплав	Состав	$M_s$ , °C	Температурный гистерезис превращения, °C	Изменение кристаллической структуры	Наличие или отсутствие упорядоченной структуры	Объемные изменения
In-Ti	18-23 % (ат.) Ti	60...100	≈4	ГЦК→ГЦТ	Неупорядоченная	-0,2
Ni-Al	36-38 % (ат.) Al	-180...100	≈10	B2→M3R	Упорядоченная	-0,42
Ti-Ni	49-51 % (ат.) Ni	-50...100	≈30	B2→B19	-- «--	-0,34
Fe-Pt	~25 % (ат.) Pt	-130	≈4	L1 <sub>2</sub> →БЦТ*	-- «--	0,8-0,5
Fe-Pd	~30 % (ат.) Pd	-100	--	ГЦК→ГЦТ→ОЦТ	Неупорядоченная	--
Mn-Cu	5-35 % (ат.) Cu	-250...180	≈25	ГЦК→ГЦТ	-- «--	--

\* БЦТ – здесь и далее базоцентрированная тетрагональная решетка.



Из большого числа сплавов с ЭПФ наиболее перспективными для практического применения являются сплавы Ti-Ni эквиатомного состава (примерно 50 : 50 % (ат.)), обычно называемые никелидом титана или нитинолом. Реже используют более дешевые сплавы на основе меди Cu-Al-Ni и Cu-Al-Sn.

**Механизм эффекта памяти формы.** В основе лежит фазовое превращение. Происходит по мартенситному (бездиффузионному) превращению. В сталях превращение перлита в мартенсит невозможно, так как при всех температурах мартенсит обладает большей свободной энергией, чем перлит. Обратное превращение наблюдается в безуглеродистых высоколегированных сплавах.

Эффект памяти формы состоит в том, что образец, имеющий определенную форму в аустенитном состоянии при повышенной температуре, деформируют при более низкой температуре мартенситного превращения. После перегрева, сопровождающегося протеканием обратного превращения, исходная характерная форма восстанавливается (рис. 6.16).

ЭПФ проявляется в сплавах, характеризующихся термоупругим мартенситным превращением, когерентностью решеток исходной аустенитной и мартенситной фаз, сравнительно небольшой величиной гистерезиса превращения.

**Условия для ЭПФ.** Восстановление формы, обусловленное эффектом памяти формы, завершается при нагреве выше температуры  $A_n$ . Его движущей силой является разность свободных энергий исходной и мартенситной фаз при обратном превращении.

Для полного восстановления формы необходимо:

1) чтобы мартенситное являлось кристаллографически обратимым (это возможно в сплавах с упорядоченной решеткой, обычно ОЦК);

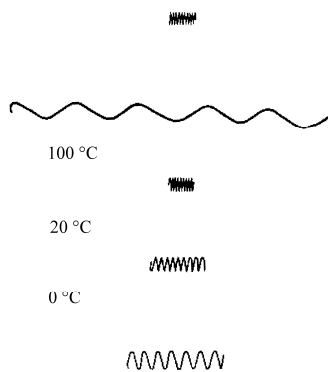


Рис. 6.16. Эффект памяти формы

2) чтобы процесс деформации осуществлялся без участия скольжения (скольжение – необратимый процесс), ЭПФ возможен, если деформация осуществляется не скольжением, а двойникованием.

В этих условиях при деформации образуются когерентные с исходной структурой двойниковые мартенситные кристаллы, а при отогреве и обратном превращении эти мартенситные кристаллы исчезают и плавно переходят в решетку исходной фазы. Обратимое движение когерентных межфазных границ при обратном превращении приводит к восстановлению первоначальной формы (рис. 6.17). Для полного восстановления формы необходимо, чтобы мартенситное превращение являлось кристаллографически обратимым. Кристаллографическая обратимость превращения предполагает не только восстановление кристаллической структуры, зависящей от обратного превращения, но и восстановление кристаллографической ориентировки исходной фазы перед превращением. Кроме того, необходимо, чтобы деформация осуществлялась без участия скольжения, так как скольжение является необратимым процессом и при нагреве деформация не устраняется.

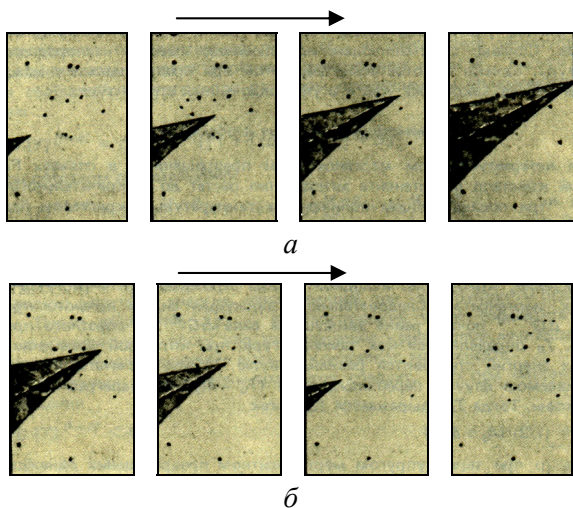


Рис. 6.17. Рост (*a*) и уменьшение (*б*) кристаллов термоупругого мартенсита в сплавах Cu-Al-Ni при охлаждении и нагреве

Учитывая, что ЭПФ определяется термоупругими мартенситными превращениями, с научной и практической позиций весьма важно определение температурных интервалов мартенситных превращений при нагреве–охлаждении без нагрузки и при охлаждении–нагреве под механическим напряжением с максимальным приближением условий испытаний к условиям эксплуатации.

Схема влияния температуры на фазовый состав сплавов с обратимыми мартенситными превращениями приведена на рис. 6.18.

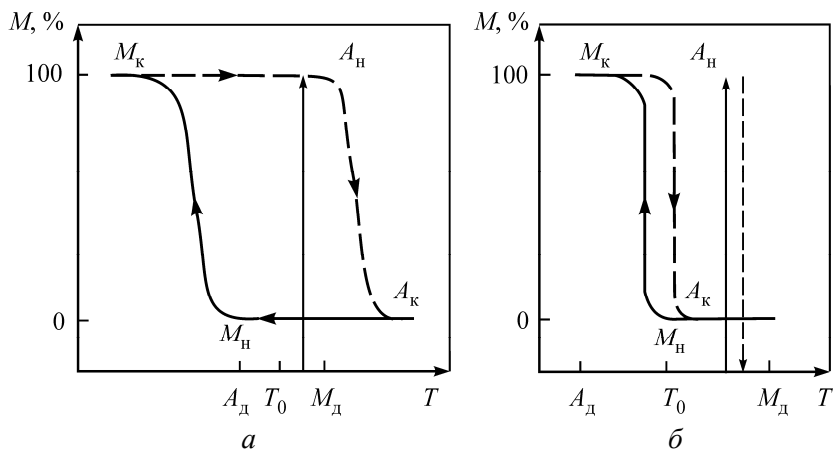


Рис. 6.18. Зависимость фазового состава сплава от температуры:  
 а – широкий гистерезис; б – узкий гистерезис

При охлаждении материала из аустенитного состояния мартенсит начинает образовываться с некоторой температуры  $M_n$ . При дальнейшем охлаждении количество мартенситной фазы увеличивается, и полное превращение аустенита в мартенсит заканчивается при некоторой температуре  $M_k$ . Ниже этой температуры термодинамически устойчивой остается только мартенситная фаза.

При нагреве превращение мартенсита в аустенит начинается с некоторой температуры  $A_n$  и полностью заканчивается при температуре  $A_k$ . При полном термоциклировании получается гистерезисная петля. Ширина гистерезисной петли по температурной шкале  $A_k - M_n$

или  $A_n - M_k$  может быть различной для разных материалов: широкой или узкой (см. рис. 6.18, *a* и *б*).

Кроме этих температур обычно рассматривают еще три характеристических температуры:  $T_0$ ,  $M_d$ ,  $A_d$ , где  $T_0$  – температура термодинамического равновесия;  $M_d$  – температура, ниже которой мартенсит может возникнуть не только вследствие понижения температуры, но и под действием механического напряжения;  $A_d$  – температура, выше которой аустенит может появиться не только под действием температуры, но и под действием механических напряжений. Расположение этих температур относительно петли гистерезиса оказывает влияние на поведение материала при термосиловом воздействии. В случае узкого гистерезиса (см. рис. 6.18, *б*) температура  $M_d$  может оказаться правее температуры конца аустенитного превращения  $A_k$ , а при широком гистерезисе – левее этой температуры (см. рис. 6.18, *a*).

Тогда для материала с узким гистерезисом наведенный механомартенсит, т.е. мартенсит, образованный под действием внешней нагрузки при температуре ниже  $M_d$  (но выше  $A_n$ ), будет термодинамически неустойчивым и при разгрузке он должен исчезнуть.

В случае широкого гистерезиса наведенный механомартенсит будет термодинамически устойчивым и сохранится при разгрузке. Деформации в этом случае исчезнут только после нагрева, т.е. после завершения реакции мартенсит–аустенит.

Особенностью обратимых мартенситных превращений является то, что при нагреве и охлаждении сплавов за 100–200 °С до достижения точек  $A_k$  и  $M_n$  начинают интенсивно уменьшаться модуль сдвига  $G$  и модуль упругости  $E$ , и в критических точках они становятся минимальными. Образно говоря, кристаллическая решетка как бы «смягчается» в преддверии обратимых мартенситных превращений.

Характеристические температуры превращений ряда двойных сплавов Ti-Ni с ЭПФ разного состава, полученные из разных источников, приведены в табл. 6.6. Из табл. 6.6 следует, что даже малые отклонения состава сплавов Ti-Ni от стехиометрического приводят

## Характеристические температуры сплавов Ti-Ni

Состав, % (ат.)		Температура, °С			
Ti	Ni	$M_n$	$M_k$	$A_n$	$A_k$
52,8	47,2	90	60	100	135
50,0	50,0	50	20	55	75
49,5	50,5	25	5	35	60
49,25	50,75	0	-20	10	30
49,0	51,0	-55	-90	-50	-25

к значительному изменению характеристических температур, как по величине, так и по знаку.

Таким образом, варьируя соотношение титана и никеля, можно существенно менять температуры фазовых переходов и влиять на ширину гистерезиса фазовой диаграммы. В разных сплавах с ЭПФ интервал температур фазовых переходов может находиться в пределах от 4,2 до 1300 К.

Температуры мартенситных превращений зависят от состава сплава. Легирование никелида титана железом, марганцем, хромом, ванадием, кобальтом приводит к снижению  $M_n$  и  $M_k$  вплоть до  $-196$  °С, а введение Sn, Ta, Sb – к их повышению (до  $+100$  °С). Медь и кремний в довольно широком интервале составов слабо влияют на температуры превращений.

### 6.2.2. Применение сплавов с памятью формы

Разработка и использование сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) осуществлялись довольно быстрыми темпами. В 1960 г. в США выдан патент на температурный переключатель из сплава Cd-Ag-Au (рис. 6.19). Другой пример использования сплава с ЭПФ – антенна искусственного спутника, изготовленная с использованием сплава с эффектом памяти формы. Антенна состоит из листа и стержня из сплава Ti-Ni, которые свернуты в виде спирали и поме-

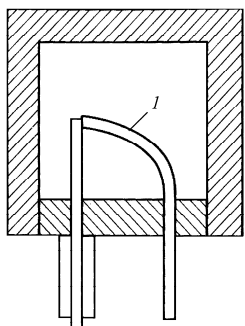


Рис. 6.19. Электрический замыкающий контакт для терморегулятора (1 – элемент из ЭПФ)

щены в углубление в искусственном спутнике. После запуска спутника и выведения его на орбиту антенна нагревается с помощью специального нагревателя или тепла солнечного излучения. В результате антенна выходит в космическое пространство. Такой метод развертки антенны NASA (США) позже исследовало в качестве способа сборки параболической антенны на поверхности Луны, однако практического применения метод не нашел.

Сплавы с ЭПФ прежде всего использовались в качестве однонаправленных элементов памяти. Первоначально их применяли для соединительных муфт для труб. Для муфт использовался сплав Ti-Ni-Fe, температура превращения которого очень низкая:  $-150^{\circ}\text{C}$ . Внутренний диаметр муфты изготавливался примерно на 4 % меньше, чем наружный диаметр соединяемых труб. При соединении муфта прежде всего погружалась в жидкий воздух и выдерживалась при низкой температуре. В таком состоянии в муфту вводился дорн с определенной конусностью и расширялся внутренний диаметр на 7–8 %.

В качестве смазочного материала при расширении труб целесообразно использовать полиэтиленовую пленку. В расширенную таким образом муфту, температура которой поддерживается низкой, вводятся с двух сторон соединяемые трубы, удаляется устройство для поддержания низкой температуры, после чего температура муфты повышается до комнатной. Внутренний диаметр муфты восстанавливается до того диаметра, который муфта имела перед расширением; происходит прочное соединение труб. Свыше 100 тыс. таких муфт используется для соединения трубопроводов гидросистем реактивного истребителя F-14. Каких-либо аварий, связанных с утечкой масла, не отмечено. Преимуществом муфт, изготовленных из сплавов с памятью формы, помимо их высокой надежности, является отсутствие высокотемпературного нагрева, как при сварке. Поэтому свой-

ства материалов вблизи соединения не ухудшаются. Кроме того, при необходимости легко осуществляется разборка соединения при низкой температуре. Муфты такого типа применяются для трубопроводов атомных подводных лодок, надводных кораблей, для ремонта трубопроводов для перекачки нефти со дна моря, причем для этих целей используются муфты большого диаметра (порядка 150 мм). В настоящее время в этих случаях применяется также сплав Cu-Zn-Al.

Для неподвижного соединения деталей обычно применяются заклепки и болты. Однако если невозможно осуществлять какие-либо действия на противоположной стороне скрепляемых деталей (например, в герметичной пустотелой конструкции), выполнение операций крепления вызывает трудности. Стопоры из сплава с ЭПФ позволяют в этих случаях осуществить крепление, используя пространственное восстановление формы.

Элементы с ЭПФ могут одновременно выполнять функции датчиков температуры и функции исполнительных элементов, поэтому применение их в этих целях наиболее эффективно. Однако немало случаев, когда ЭПФ используются самостоятельно в качестве исполнительных элементов.

Самой характерной особенностью исполнительных элементов с памятью формы является их миниатюрность. Это обусловлено простотой механизма их действия, а также тем, что элемент состоит из одного сплава. Однако следует обратить внимание на то, что при увеличении размеров элемента скорость действия элемента замедляется.

Другой характерной особенностью исполнительных элементов из сплава с ЭПФ является то, что на их действие влияет не среда или атмосфера, а только температура. Следовательно, возможна установка этих элементов в таких средах, как вакуум или вода, при этом нет необходимости в герметизированном подвижном узле, как при установке двигателей или гидropневматических цилиндров.

#### *Применение ЭПФ в медицине:*

- фильтры для введения в сосуды кровеносной системы вводятся в виде прямой проволоки с помощью катетера, после чего они приобретают форму фильтров, имеющих заданную локацию;

- зажимы для защемления слабых вен;
- крепежные штифты, предназначенные для фиксации протезов на костях.
- стержни для коррекции позвоночника при сколиозе (рис. 6.20);
- искусственные мышцы, которые приводятся в действие электрическим током (рис. 6.21);
- оправа для очков (в нижней части, где стекла крепятся проволокой пластиковые линзы не выскальзывают при охлаждении, оправа не растягивается при протирке линз и длительном использовании);
- проволока (ортодонтическая дуга) для исправления зубного ряда (рис. 6.22) и др.



Рис. 6.20. Стержень для исправления позвоночника

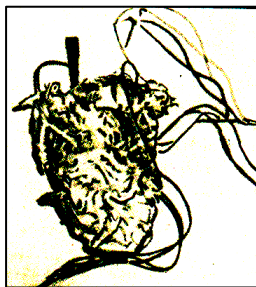
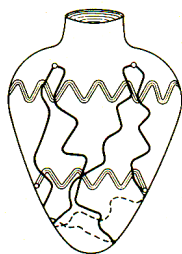


Рис. 6.21. Искусственное сердце

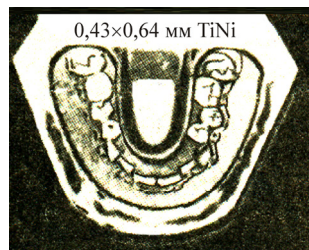


Рис. 6.22. Проволока для исправления зубов



### 6.2.3. Жаропрочные сплавы

Жаропрочность – способность металла сопротивляться пластической деформации и разрушению при высоких температурах.

Критерии оценки жаропрочности:

- 1) кратковременная ползучесть,
- 2) длительная ползучесть.

Ползучесть – свойство металла медленно пластически деформироваться под действием постоянной нагрузки при постоянной температуре.

Жаростойкость – способность металлов сопротивляться газовой коррозии при высоких температурах в течение длительного времени. Жаростойкость зависит от строения окисной пленки.

*Условия работы жаропрочных сплавов:*

- высокие температуры (600–2000 °С),
- перепады температур,
- усталость,
- ползучесть,
- воздействия на поверхность,
- коррозия.

*Классификация жаропрочных материалов (табл. 6.7):*

1. Тугоплавкие металлы с ОЦК решеткой (вольфрам, молибден, титан, ниобий).
2. Керамические материалы.
3. Интерметаллические на основе алюминия, железа, никеля, кобальта.
4. Суперсплавы.

*Механические свойства жаропрочных интерметаллидов:*

- высокая хрупкость, не устраняемая при уменьшении количества примесей. Разрушение при растяжении хрупкое, при сжатии – пластичное;
- высокая твердость (HV 500–11 000 МПа);
- аномальная зависимость предела текучести от температуры – низкая прочность при комнатной  $T$ , высокая – при повышенной  $T$ .

Появление температурного пика связывается с переходом порядок–беспорядок или от одной упорядоченной структуры к другой;

- высокая температура плавления (выше 1000 °С).

Таблица 6.7

Свойства жаропрочных материалов

№ п/п	Сплавы	Пластичность при $T$ окружающей среды	Высокотемпературная пластичность	Сопротивление	
				окислению	коррозии
1	Nb, Ta	+	–	+/-	+/-
	Mo, W	–	+	–	–
2	Алюминиды	–	+/-	+	–
3	SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	–	+	+	+/-
	C-C	–	+	–	–
4	Суперсплавы	+	+	+	+

*Прочность при повышенной температуре.* Прочность металла определяется силами связи атомов в кристаллической решетке. При нагреве подвижность атомов возрастает, количество вакансий возрастает, диффузионные процессы активизируются. Это снижает силы межатомных связей и прочность.

При пластическом деформировании с нагревом возможны 2 взаимно противоположных процесса:

- 1) упрочнение при пластическом деформировании;
- 2) разупрочнение при искажении кристаллической решетки, растворении упрочняющих фаз.

Таким образом, структура жаропрочных сплавов должна содержать фазы, работающие при низких и высоких температурах (табл. 6.8 и 6.9).

Таблица 6.8

Требования к структурным составляющим для обеспечения жаропрочных свойств сплавов

Свойство	Требования к растворимым добавкам	Требования к нерастворимым добавкам	Требования к размеру зерна
Низкотемпературная прочность	Должны быть с большим размерным несоответствием решеток, обеспечивать возникновение ближнего порядка, понижать энергию дефектов упаковки	Должны быть в виде крупных частиц, обеспечивать высокое размерное несоответствие по отношению к решетке матрицы, обеспечивать когерентность матрице, обладать высокой энергией межфазных границ	Малый размер
Высокотемпературная прочность	Должны быть с большим размерным несоответствием решеток, обеспечивать возникновение ближнего порядка, понижать энергию дефектов упаковки	Должны быть в виде дисперсных частиц, обеспечивать низкое размерное несоответствие по отношению к решетке матрицы, обеспечивать когерентность матрице, обладать высокой энергией межфазных границ	Малый размер
Сопротивление ползучести	Должны обеспечивать высокое упругие, должны обладать низким коэффициентом диффузии	Должны быть мелкодисперсны; некогерентны матрице, присутствовать в большом количестве, обеспечивать высокую долю дефектов упаковки, обеспечивать низкое размерное несоответствие по отношению к решетке матрицы	Крупный размер, столбчатые или монокристаллы

Принципы легирования жаропрочных сплавов

Основа	Легировующий элемент	Действие
Ni	Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ti	Карбидообразование и твердорастворное упрочнение
	Al, Cr	Оксидообразование – стойкость против окисления и коррозии
	Hf	Образование устойчивых дисперсных карбидов
Fe	Cr, Mo, W, Nb, Al, C, B, Zr	Твердорастворное упрочнение
	Cr	Стойкость против окисления и коррозии
	Ti, Al	Дисперсное упрочнение
	V, Mg, Mn	Горячая деформируемость

**Суперсплавы.** Сплавы на основе элементов VIII группы, разработанные для эксплуатации при повышенной температуре под воздействием механических нагрузок в условиях, при которых от материала требуется термическая стабильность. Работают при температурах, близких к температуре плавления (реактивные двигатели, атомные реакторы, газовые турбины). Суперсплавы применяют для изготовления специальных газотурбин (тяговых агрегатов космических кораблей, насосов ракетных двигателей, авиационных реактивных двигателей) с ресурсом работы более 100 000 ч.

Суперсплавы были получены в США путем введения небольших добавок титана и алюминия к жаростойкому хромоникелевому сплаву, что позволило существенно увеличить сопротивление ползучести. Алюминий и титан образуют в сплавах основную упрочняющую  $\gamma'$ -фазу  $Ni_3(Al, Ti)$ .

Известные суперсплавы США: на никелевой основе Astroloy, Inconel 718, Rene 41, железоникелевые сплавы Haynes 556, N 155, кобальтовый сплав L605, работающие при температуре 980°. Разработаны российские суперсплавы: ХН55ВМКЮ, работающий при температуре 950 °С длительное время, ХН55ВМТКЮ – при температуре 850 °С.

Структура суперсплавов:

- 1) матрица (аустенит),
- 2) включения, когерентные матрице ( $\gamma'$ -фаза),
- 3) карбиды (в кобальтовых сплавах),
- 4) зернограничная фаза (улучшает сопротивление разрыву),
- 5) бориды в виде редких частиц по границам зерен (затормаживают диффузию на границах зерен),
- 6) плотно упакованные фазы.

### 6.2.4. Технологии получения интерметаллических сплавов

Для получения сплавов используются следующие технологии:

1. Расплавление и кристаллизация, в том числе, направленная кристаллизация (свойства монокристаллических сплавов выше, чем поликристаллических) (рис. 6.23).
2. Механическое легирование.

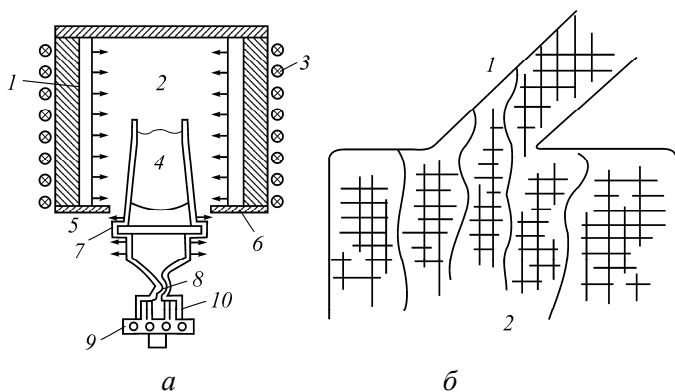


Рис. 6.23. Схема установки для направленной кристаллизации: *а* – общий вид: 1 – приемник, 2 – радиационный нагрев, 3 – индукционная катушка, 4 – расплавленный металл, 5 – радиаторное охлаждение, 6 – тепловой экран, 7 – керамическая изложница, 8 – устройство для отбора монокристаллов, 9 – водяной холодильник, 10 – блок столбчатых зерен; *б* – устройство для отбора монокристаллов: 1 – спиральный канал (геликоид), 2 – зона затравки

### ***Расплавление и кристаллизация.***

*Технология производства и свойства сплавов с ЭПФ.* Никелид титана в жидком состоянии легко поглощает газы и взаимодействует со многими веществами. Качество металла достигается применением комбинированного способа плавки, при котором вначале плавка производится в вакуумной гарниссажной печи, после чего полученный электрод вторично переплавляют в электродуговой вакуумной печи в слитки массой до 1 т.

Никелид титана подвергают обработке давлением в интервале температур 700–900 °С. Нагрев до более высоких температур опасен из-за сильного окисления и образования хрупкого газонасыщенного поверхностного слоя.

Особенно важную роль играет технологическая операция термофиксации. Сложность этой операции обусловлена проявлением эффекта памяти после придания заготовке из никелида титана требуемой формы. Заготовку деформируют при комнатной температуре. Для сохранения формы и размеров производят жесткое фиксирование по всем степеням свободы (заневоливание) с последующим нагревом в вакууме до температуры 650–700 °С, т.е. до аустенитного состояния. В результате такой операции достигается стабильное состояние структуры и формы, которые объект «запоминает».

Для повышения триботехнических характеристик проводится химико-термическая обработка, состоящая из оксидирования и азотирования трущихся поверхностей. Сплавы никелида титана свариваются теми же способами, как и другие титановые сплавы: аргонодуговым, электронно-лучевым и др.

Сплавы на основе никелида титана плохо поддаются механической обработке, особенно сплавы типа ТН-1, в которых интервал прямого мартенситного превращения ( $M_n - M_k$ ) находится вблизи комнатной температуры. В процессе резания происходят структурные превращения в поверхностном слое, приводящие к появлению эффекта памяти и резкому изменению механических свойств. Для механической обработки следует применять твердосплавные резцы с оптимальной геометрией и специальные охлаждающие среды.

Помимо никелида титана ЭПФ обнаружен во многих сплавах. Однако, как показали исследования, кроме никелида титана, практическое применение имеют только сплавы на основе меди, такие как тройные сплавы Cu-Al-Ni и Cu-Sn-Al. Эти сплавы привлекли внимание в связи с резким расширением сферы применения сплавов с ЭПФ и необходимостью обеспечения экономичности их производства. Стоимость сплавов на основе меди по данным японских фирм составляет не более 10 % от стоимости никелида титана. Основным недостатком сплавов на основе меди является их хрупкость. Сплав Ti-Ni может быть деформирован до разрушения приблизительно на 50 %. Разрушение происходит с образованием шейки и ямочным рельефом, т.е. наблюдается типично вязкое разрушение. Поликристаллические образцы из сплавов на основе меди являются очень хрупкими, после деформации на 2–3 % происходит интеркристаллитное разрушение. Чрезвычайная хрупкость сильно затрудняет обработку давлением сплавов с ЭПФ на основе меди при комнатной температуре. Кроме того, сплавы на основе меди могут менять температуру превращения и свойства в результате старения при температурах ниже эксплуатационных. Это ограничивает возможность их применения при высоких температурах. Сплавы на основе меди характеризуются более низким сопротивлением усталости.

*Технологии получения суперсплавов.* Суперсплавы подвергают термообработке: кобальтовые – диффузионному отжигу при температурах 1200 °С, а затем 750–800 °С для формирования вторичных дисперсных карбидов; никелевые сплавы – закалке и старению для дисперсионного твердения. Чем мельче выделения и расстояния между ними, тем выше сопротивление ползучести.

*Механическое легирование.* Механическое легирование (МЛ) является уникальным процессом производства соединений разнородных составляющих в форме порошка. Этот процесс заключается в смешивании элементов или основных составляющих сплавов (лигатур) в форме порошка, а также, при необходимости, с требуемой дисперсной фазой при использовании специальных высокоэнергетических шаровых мельниц – атриторов с относительно высоким со-

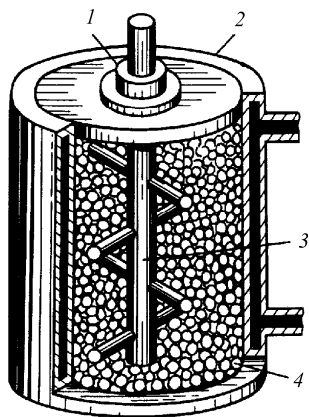


Рис. 6.24. Аттритор: 1 – крышка; 2 – водоохлаждаемый корпус; 3 – билы; 4 – шары

держанием измельчающих шаров (рис. 6.24). Продуктом процесса является композиционный порошок, состоящий из однородной гомогенной смеси всех компонентов.

Механическое легирование позволяет получить соединения металла (сплава) и оксида или даже несмешивающиеся комбинации металла с металлом. Например, этот процесс используется для крупносерийного производства порошковых композиционных жаропрочных сплавов на основе никеля и железа, которые также содержат легирующие добавки для упрочнения твердого раствора, дисперсионного твердения и дисперсного упрочнения оксидами.

В основе механического легирования – повторяющееся межчастичное сваривание («холодная сварка») и расслаивание вблизи поверхностей шаров при их интенсивном сталкивании до тех пор, пока достигается стабильное состояние. Образование композиционных частиц из порошков, находящихся между соударяющимися стальными шарами, показано на рис. 6.25.

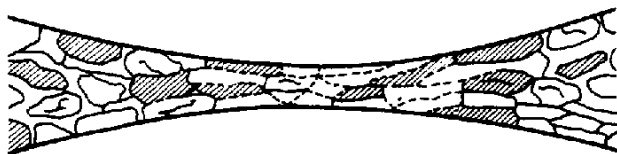


Рис. 6.25. Структура МЛ материала

*Стадии МЛ* (рис. 6.26):

I – исходная.

II – сваривание.



III – образование равноосных частиц, во время которой резко уменьшается количество крупных пластинчатых частиц и образуются более равноосные частицы.

IV – произвольная ориентация участков сварки, при которой образуются округлые конгломераты из композиционных частиц, свариваемых друг с другом.

V – устойчивое состояние распределения частиц по размерам.

VI – стадия, на которой внутренняя структура составных частиц различается на субзерненном уровне (гомогенна).

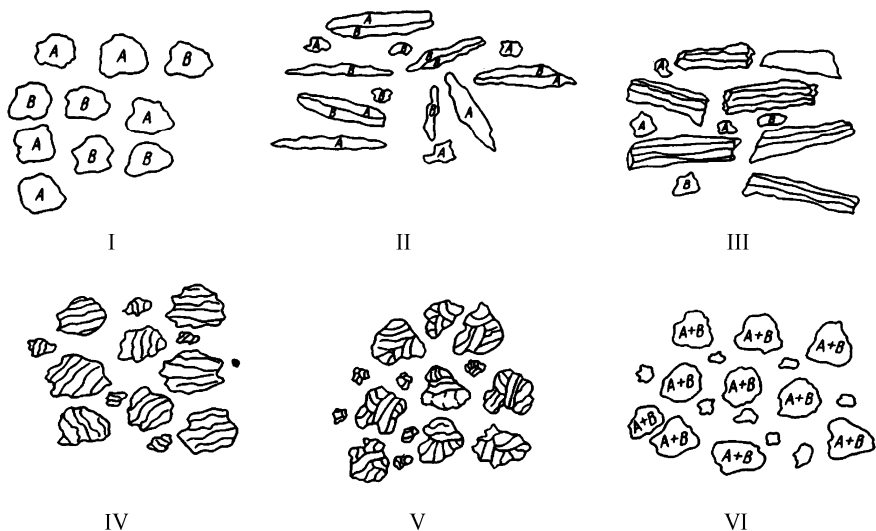


Рис. 6.26. Стадии механического легирования

Методом МЛ получают:

- дисперсно-упрочненные жаропрочные сплавы на основе никеля (рис. 6.27), железа, меди и алюминия;
- сплавы Ti-Ni, Ti-Al;
- псевдосплавы Cu-W.

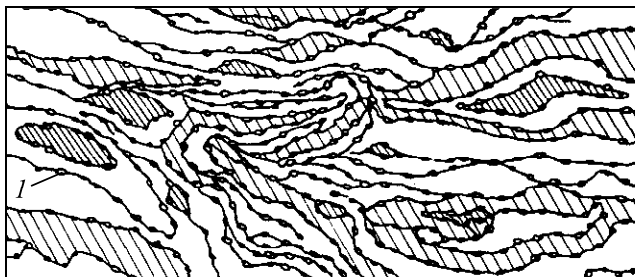


Рис. 6.27. Структура механически легированного дисперсно-упрочненного жаропрочного сплава на основе никеля (*I* – оксиды никеля)

### 6.3. Функционально-градиентные материалы

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) – композиционные или однофазные материалы, функциональные свойства которых систематически изменяются по объему или по одному из размерных параметров частицы, пленки или объемного образца.

Структура материала определяет свойства материала. Как правило, высокие эксплуатационные свойства имеют материалы с упорядоченной определенным образом ориентированной структурой.

*Виды градиентных материалов:*

1. Объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро- и микроструктурой.

2. Объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов, т.е. с отсутствием резкой границы раздела между областями с различными свойствами.

3. Объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическим и/или фазовым составом.

### 6.3.1. Объемные материалы и покрытия, однородные по химическому составу, но с изменяющейся макро- и микроструктурой

Образец листа молибдена облучают заряженными частицами через фильтр из металлических проволочек (рис. 6.28). Варьируя число проволочных фильтров и их толщину, можно получить любое количество упрочняющих зон страгглинга как в приповерхностном слое, так и на заданной глубине образца. (подавляющее большинство  $\alpha$ -частиц имеет определенный пробег с некоторым разбросом в ту и другую сторону, а разброс пробега называется страгглинг. Страгглинг обусловлен, в основном, флуктуациями ионизационных потерь.) Изменяя энергию бомбардирующих частиц, можно в одном образце сформировать серию упрочняющих слоев с модифицированной структурой и измененными механическими свойствами.

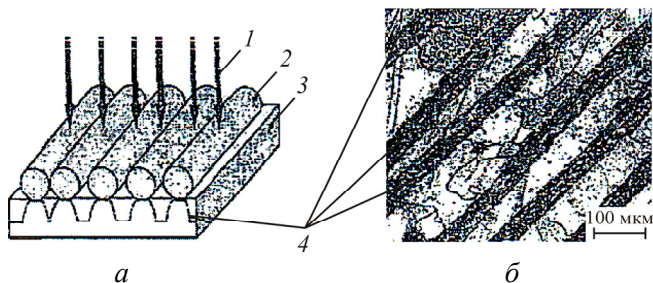


Рис. 6.28. Схема облучения образцов молибдена  $\alpha$ -частицами ( $E = 50$  МэВ) через поглощающие проволочные фильтры (а) и получение таким образом структурно-градиентного материала (б): 1 – поток  $\alpha$ -частиц; 2 – проволочный фильтр; 3 – пластина молибдена; 4 – зоны молибдена под фильтром

На рис. 6.28 представлены результаты металлографических исследований предварительно деформированного молибдена, облученного  $\alpha$ -частицами с энергией 50 МэВ при температуре 1073 К.

В узком слое, где происходит торможение частиц, размер зерен гораздо меньше, чем за пределами зоны страгглинга. Очевидно, что

облучение изменяет кинетику рекристаллизационных процессов в молибдене, вызывая структурную гетерогенность материала.

При получении ФГМ из стали облучение формирует в материале области с аномально высокими искажениями границ зерен феррита.

Структурно-неоднородные материалы были получены при облучении образцов низко- и среднеуглеродистых сталей Ст.20 и У7. Образцы после облучения альфа-частицами с энергией 50 МэВ отжигали при температуре 1173 К в течение 1 ч. На рис. 6.29 приведена выявленная термическим травлением структура стали У7 после облучения  $\alpha$ -частицами с использованием фильтров и без них. Видно, что облучение формирует в материале области с аномально высокими искажениями границ зерен феррита. В образцах из стали Ст.20 после облучения  $\alpha$ -частицами и последующего высокотемпературного отжига (1173 К, 1 ч) в зоне страгглинга, где присутствует гелий формируется высокодисперсная структура с размером зерна 20–30 мкм, тогда как в областях, загороженных при облучении проволочными фильтрами, аустенитные зерна вырастают при отжиге до 300 мкм.

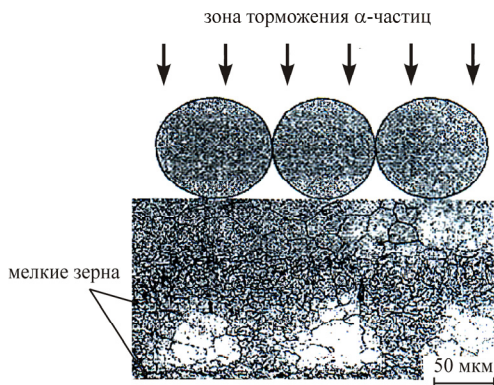


Рис. 6.29. Структура облученной стали У7 после термического отжига при 1173 К в течение 1 ч

Таким образом, облучение стали приводит к формированию структурно-неоднородного материала, в котором чередуются зоны с мелко- и крупнокристаллической структурой (рис. 6.30).

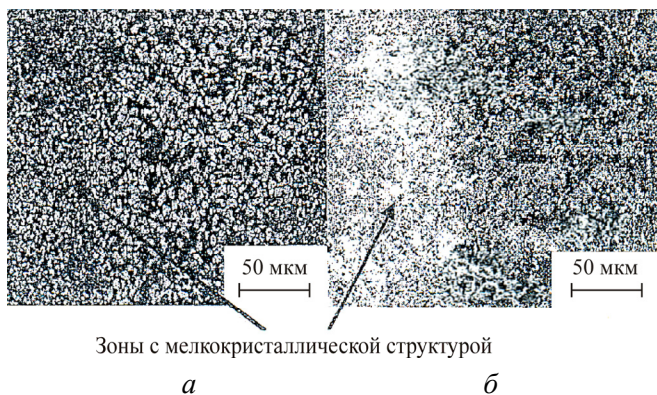


Рис. 6.30. Структурная гетерогенность облученных  $\alpha$ -частицами через поглощающие фильтры образцов стали после отжига: *a* – Ст.20; *б* – У7

При изучении структуры нержавеющей стали 12Х18Н9Т, аустенизированной при 1323 К и облученной через поглощающие проволочные фильтры, было установлено, что в облученных зонах при деформации растяжением происходит локальное образование мартенситной  $\alpha'$ -фазы (рис. 6.31).

Разрушение образца произошло на границе области максимального образования мартенситной фазы с необлученным участком, не содержащим мартенсит, т.е. облучение привело к локализации разрушения в зоне, где фазовая гетерогенность материала была максимальной. Поведение такого материала при деформации растяжением можно ассоциировать с поведением композита, содержащего упрочняющие волокна, у которого разрушение инициируется и развивается в области контакта волокна с матрицей. Размерный уровень модифицированных облучением областей может варьировать от слоев миллиметровой толщины до нанослоев толщиной порядка не-

скольких ангстрем. Электронно-микроскопические исследования стали, облученной через поглощающие фильтры и отожженной при высокой температуре с охлаждением в жидком азоте, показали присутствие зародышей мартенситной  $\alpha'$ -фазы на границах раздела необлученных и облученных участков (см. рис. 6.31), играющих роль концентраторов внутренних напряжений.

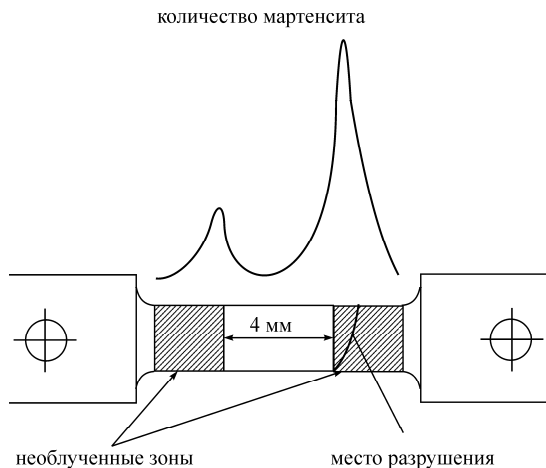


Рис. 6.31. Распределение ферромагнитной фазы (верхняя кривая), образующейся в процессе деформации растяжением облученного образца из стали 12Х18Н9Т

Установлено, что зарождению  $\alpha'$ -фазы в нержавеющей стали предшествует образование ячеистой дислокационной структуры и пересечение лент дефектов упаковки. Представленные данные свидетельствуют о возможности получения на атомном уровне структурно-градиентных материалов с уникальными физическими и механическими характеристиками. Размерный уровень модифицированных облучением областей может варьировать от слоев миллиметровой толщины до слоев толщиной порядка нескольких ангстрем.

### 6.3.2. Объемные материалы с плавно меняющейся концентрацией компонентов

Для улучшения эксплуатационных характеристик материалов активной зоны на основе циркония может проводиться их ионно-плазменная обработка ионами металлов. Преимуществом данной технологии является то, что почти любой материал может быть имплантирован ионами, и его поверхностные слои могут обогащаться контролируемым количеством других элементов (рис. 6.32).

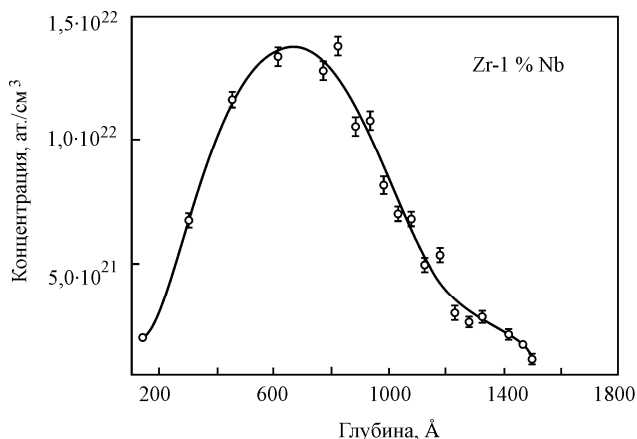


Рис. 6.32. Профили распределения ионов алюминия в образцах циркония

Ионная имплантация не связана с термодинамическими ограничениями, определяющими вид равновесной диаграммы состояния сплавов, что позволяет создавать в поверхностном слое сплавы, которые невозможно получить металлургическими методами. На практике путем имплантации можно получать на обрабатываемой поверхности максимальную концентрацию вводимой примеси до 50 ат. %.

Имплантация поверхности образцов из сплава на основе циркония ионами алюминия осуществлялась на модернизированной серийной установке «Булат-6». Установка оснащена электродуговым источником сепарированной металлической плазмы с алюминиевым

катодом и системой доускорения ионов, которая включала в себя электрически изолированный от вакуумной камеры подложкодержатель с образцами и высоковольтный металлокерамический токоввод.

При подаче на подложкодержатель с образцами высокого отрицательного потенциала поверхность образцов бомбардировалась ионами алюминия, которые экстрагировались из плазмы электродугового источника и ускорялись в тонком дебаевском слое, окружающем подложкодержатель с образцами. В такой системе процессы генерации плазмы и ионной бомбардировки разделены, что позволяло управлять энергией ионов.

### **6.3.3. Объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическим и/или фазовым составом на основе легированных сталей**

Этот класс композитов характеризуется тем, что фазы или компоненты расположены послойно. Они состоят из компонентов, имеющих два размера, которые значительно превышают третий. В слоистых композитах не имеет смысла делить компоненты на матрицу и арматуру. На субмикроструктурированном уровне слоистые КМ могут быть реализованы при осаждении из паровой фазы, а на микроструктурированном уровне – в слоистых эвтектических структурах, полученных направленной кристаллизацией. На макроскопическом уровне слоистые КМ могут быть реализованы в парах металл–металл, полимер–полимер, металл–полимер. Они представляют собой слои разнородных материалов толщиной от 1000 мкм с различной природой границы раздела. Однако независимо от природы взаимодействия компонентов на границе раздела связь между слоями должна быть достаточна для исключения необратимого перемещения одного слоя относительно другого при взаимодействии механической нагрузки и температуры.

Слоистые композиционные материалы – это важнейший класс композитов, обладающих широким спектром и уникальным сочетанием таких ценных свойств, как высокая прочность, коррозионная стойкость, электро- и теплопроводность, жаропрочность, износо-



стойкость и др. Сегодня эти материалы находят все большее применение в судо-, авто-, тракторостроении, приборостроении, металлургической, горнодобывающей, нефтяной и других отраслях машиностроения. Из поли- и биметаллов изготавливают листы, ленты, трубки, проволоки, трубы, фасонные профили, детали и другие конструкции. Их использование позволяет существенно сократить расход высоколегированных сталей, дефицитных и дорогостоящих цветных металлов (Ni, Cu, Cr, Mo и др.).

По функциональным признакам все производимые в настоящее время слоистые композиты подразделяются на следующие виды: коррозионно-стойкие, антифрикционные, электротехнические, инструментальные и др.

В настоящее время для изготовления защитных элементов широко применяются высокопрочные стали и титановые сплавы, керамика и синтетические материалы, причем используются они в виде как монолитных, так и многослойных композиционных материалов с градиентной структурой.

В последние годы актуальными становятся исследования, направленные на создание градиентной структуры в монолитных материалах. Главная задача при производстве таких материалов состоит в том, чтобы упрочнить лицевую поверхность изделия на определенную глубину, при этом тыльная часть должна обладать высокой прочностью и вязкостью, что достигается различными методами, такими как химико-термическая обработка.

#### **6.3.4. Получение слоистых ФГМ**

*Методы получения слоистых ФГМ:*

- метод порошковой металлургии – прессование в пресс-формах, экструзия;
- литье – ленточное, шликерное, центробежное;
- селективный метод;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- нанесение покрытий и пленок;

- сварка – диффузионная, взрывом;
- химические: совместная химическая инфильтрация, электрофоретическое осаждение;
- комбинированные методы, сочетающие, например, пакетную прокатку или литейное плакирование с последующей прокаткой; сварку взрывом трехслойной заготовки и подвергают горячей прокатку.

1. *Получение градиентных материалов на основе системы Fe-Cr-Mn методом порошковой металлургии.* Формуют слоистые материалы с толщиной слоев более 30 мкм. Этот метод прост, доступен и недорог. Для получения трехслойного композиционного материала с симметричной структурой используют холодное прессование с последующим «реакционным соединением». При термической обработке заготовок проведено «реакционное соединение» и спекание этих материалов. После дополнительного горячего изостатического прессования спеченных слоистых образцов плотность внутреннего слоя увеличилась до 99,4 %. По сравнению с монолитными материалами того же состава слоистый композиционный материал имеет более высокое сопротивление разрушению вследствие сжимающих напряжений во внешнем слое. Например, порошковый материал системы железо–хром–никель–марганец–углерод, предназначенный для работы в агрессивных средах. При этом наряду с высокой коррозионной стойкостью она должна обладать повышенными механическими свойствами. Создаваемый материал является композиционным и имеет шесть слоев переменного химического состава (табл. 6.10).

Главная задача при производстве таких материалов состоит в том, чтобы упрочнить лицевую поверхность изделия на определенную глубину, при этом тыльная часть должна обладать высокой прочностью и вязкостью. Верхний (первый) слой, несущий основную функциональную нагрузку, – порошковая нержавеющая сталь марки X23H18. Шестой слой несет на себе функцию механической основы и определяет конструктивную прочность материала в целом. Он представляет собой конструкционную порошковую сталь марки X8. В промежуточных слоях происходит дискретное изменение химиче-

ского состава, при котором часть никеля заменяется марганцем, и общее количество легирующих постепенно уменьшается. Количество углерода уменьшается от 0,02 % в верхних слоях до 0,7 % в последнем слое. В качестве исходных составляющих для получения исследуемого материала использовались следующие виды сырья: порошок железный распыленный марки ПЖР 3.200.28, порошок никеля карбонильный марки ПНК-1, феррохром марки ФХ-010, ферромарганец марки МР 1, порошок меди электролитический марки ПМА, графит карандашный марки ГК-1.

Таблица 6.10

Химический состав слоев ФГМ

Номер слоя	Fe	Cr	Mn	C	Ni
1	Основа	23	–	0,02	18
2	Основа	23	9	0,02	9
3	Основа	21	15	0,02	3
4	Основа	15	10	0,10	–
5	Основа	10	5	0,40	–
6	Основа	8	–	0,70	

После засыпки всех слоев прикладывали давление 700 МПа. Полученную многослойную прессовку спекали при температуре 1230 °С в защитной среде водорода в течение 2 ч.

Спеченные образцы с одномерным градиентом (химический состав изменяется от одной поверхности кубического образца к другой) и двумерным градиентом (химический состав изменяется от поверхности цилиндрического образца к его центру по концентрическим окружностям) были испытаны на разрыв, сжатие и изгиб. Как следует из табл. 6.11, образцы с одномерным градиентом показали сравнительно невысокий уровень прочностных характеристик. Это можно объяснить тем, что после спекания наблюдали изменение формы и размеров образцов по сравнению с параметрами прессовок. Данный факт может быть объяснен существенным различием коэф-

коэффициентов роста линейных размеров (следовательно, и объема) слоев при спекании. Для устранения деформации при спекании материала с одномерным градиентом в него необходимо вводить в каждый из слоев определенное количество материала, стабилизирующего объем и линейные размеры материала (в частности, порошок меди).

Таблица 6.11

Результаты определения прочности образцов ФГМ

Вид прочностной характеристики	Прочность, МПа	
	ФГМ с одномерным градиентом	ФГМ с двумерным градиентом
Разрыв	260	320
Сжатие	310	475
Изгиб	190	470

В отличие от образцов с одномерным градиентом, образцы с двумерным градиентом при спекании не претерпели какой-либо деформации благодаря своей цилиндрической форме (изменение состава материала происходит по концентрическим окружностям).

Во втором случае эффект деформации, связанный с разницей в коэффициентах роста, является дополнительным фактором, воздействующим на степень уплотнения внутренней части материала и, как следствие, приводит к увеличению прочностных характеристик. Испытания полученных ФГМ в условиях газовой коррозии и в слабых кислотных электролитах показали достаточно высокий уровень их коррозионной стойкости.

**2. Метод центробежного литья.** Изотропные алюмоматричные композиционные материалы с дисперсными армирующими наполнителями в виде оксидов, карбидов, боридов, графита и др. обладают комплексом уникальных физических и специальных свойств и являются перспективными для применения в различных областях техники. В то же время с повышением концентрации армирующих наполнителей ухудшаются технологические и механические свойства

ва: обрабатываемость резанием и давлением, жидкотекучесть расплава и пластические свойства материала. В связи с этим использование методов центробежного литья (ЦЛ) для получения градиентных композиционных материалов (ГКМ) является решением многих проблем литья алюмоматричных композитов и получения отливок с заданной структурой. На опытно-экспериментальной установке ЦЛ изготовлены образцы ГКМ на основе алюминиевого сплава АК12 с армирующей фазой  $Al_2O_3$ , SiC и графита дисперсностью от 14 до 40 мкм. Показано, что распределение частиц по сечению отливки зависит в первую очередь от соотношения плотностей частиц и матричного сплава, а также от их дисперсности. Регулировать распределение частиц в матрице можно также изменением скорости вращения формы и температурными режимами литья. Исследован вариант ЦЛ полиармированных КМ, содержащих частицы различной природы ( $Al_2O_3$  + графит, SiC + графит). Установлена возможность выполнения армирующими частицами транспортной функции, когда более плотные и мелкие частицы ( $Al_2O_3$ , SiC) перемещают менее плотные и более крупные (графит) к периферии формы.

При получении ГКМ с дисперсными частицами графита при повышенных скоростях охлаждения в структуре отливки наблюдаются две градиентные зоны – на свободной (внутренней) поверхности и на периферии. Последнее может быть объяснено тем, что при быстрой кристаллизации композиционного сплава не все частицы графита успевают переместиться на свободную поверхность.

Очевидно, что, изменяя природу армирующих частиц, их концентрацию и гранулометрический состав, температурное поле, скорость вращения изложницы, можно управлять формой кривой распределения частиц, положением и величиной максимума этого распределения и получать отливки с заданной структурой и свойствами, одновременно уменьшая отрицательные последствия армирования частицами.

В настоящее время проводятся исследования механических и трибологических свойств ГКМ, которые свидетельствуют о перспективности и экономической целесообразности применения этих материалов для работы в экстремальных условиях.

3. **Селективный метод.** Наиболее важным преимуществом метода обработки, использующего пучки миллиметровых волн, при создании функционально-градиентных покрытий с малыми механическими напряжениями, является контролируемый внутренний характер поглощения излучения миллиметрового диапазона во всем объеме покрытия. В отличие от методов термообработки, основанных на нагреве с поверхности, метод, использующий пучки миллиметровых волн, предоставляет возможность контролировать выделение энергии и, следовательно, температуру в объеме ФГМ.

Композиционная селективность поглощения микроволновой энергии делает возможным целенаправленное создание таких профилей температуры по толщине покрытия, которые обеспечивают управляемую эволюцию микроструктуры в течение обработки и предотвращают появление чрезмерных термических напряжений. Таким образом, благодаря управляемому выделению энергии метод обработки, использующий пучки миллиметровых волн, преодолевает проблему неоднородного теплового расширения, которая осложняет применение других методов обработки.

Поскольку микроволновое поглощение во многих материалах возрастает с частотой излучения, применение излучения миллиметрового диапазона (с частотой 30 ГГц и выше) позволяет существенно расширить (по сравнению с традиционным микроволновым излучением на стандартных частотах 915 МГц и 2,45 ГГц) круг материалов, которые могут быть эффективно и контролируемым образом нагреты, и, следовательно, круг получаемых функционально-градиентных покрытий. В частности, жаропрочные материалы на основе оксидов переходных металлов и нитридов, обычно рассматриваемых как радиопрозрачные в микроволновом диапазоне, могут эффективно нагреваться излучением миллиметрового диапазона. Авторы данного предложения имеют уникальные возможности для разработки метода создания функционально-градиентных покрытий, использующего излучение миллиметрового диапазона. Соисполнители проекта обладают многолетним опытом работы в областях практического использования интенсивного миллиметрового излучения, в том числе для

создания материалов с новыми свойствами, физического материаловедения керамических и композиционных материалов, а также разработки специализированного СВЧ оборудования.

В дальнейшем будет разработан новый подход к созданию функционально-градиентных покрытий, основанный на объемном нагреве. Этим методом создают функционально-градиентные покрытия для высокотемпературных приложений, для электронных, износоустойчивых, биомедицинских и других приложений; существующие гиротронные комплексы для обработки материалов будут адаптированы для проведения поверхностной обработки материалов интенсивными волновыми пучками. Методом обработки пучками электромагнитных волн миллиметрового диапазона получены модельные образцы лопаток турбин с нанесенными термобарьерными покрытиями. Использование микроволновой энергии в области высокотемпературной обработки приводит к сокращению затрат энергии и труда, повышению выхода продукта и сокращению отходов, уменьшению нагрузки на окружающую среду. Например, удельное потребление энергии при спекании керамики снижается приблизительно на порядок величины по сравнению с традиционными методами. Однако наиболее значительный экономический эффект следует ожидать даже не от указанных выше факторов, а от потенциальной возможности производства высоконадежных функционально-градиентных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами, недостижимыми в рамках других методов обработки.

**4. Самораспространяющийся температурный синтез (СВС)** – это разновидность горения, в котором образуются ценные в практическом отношении твердые вещества (материалы). Процесс возможен в системах с различным агрегатным состоянием (смеси порошков, гибридные системы твердое–газ, твердое–жидкость и др.) имеет тепловую природу. Характерный признак – образование твердого продукта (полностью или преимущественно). Главное предназначение СВС – синтез веществ и материалов, создание новых технологических процессов и организация производств.

Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе – использование быстровыделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Благодаря этому, многие процессы СВС даже в простейшем (опытном) варианте успешно конкурируют с традиционными энергоемкими технологиями. Однако по мере развития проблемы и технологии предъявляются все более сложные требования с целью получения максимального эффекта. Получение материалов с заданной неоднородностью в одну стадию – это сложная, но интересная макрокинетическая задача. Можно ожидать ее успешного решения, если удастся научиться управлять движением (течением) флюидных фаз в многокомпонентной реагирующей среде.

В настоящее время металлургия СВС – это одно из наиболее интересных и полезных для практики направлений в СВС, имеющее большие перспективы развития и следующие наиболее значимые достижения:

- создано оригинальное оборудование;
- реализовано горение в перемешанных и слоевых системах, с полным и частичным восстановлением исходных окислов;
- синтезировано более 100 литых химических соединений (карбиды, бориды, силициды, оксиды, нитриды, твердые сплавы, жаростойкие и композиционные, абразивные и износостойкие материалы);
- разработаны опытные технологии СВС литых материалов, трубчатых изделий и защитных покрытий;
- получены трубчатые изделия с керметной, слоевой и градиентной структурой;
- получены защитные покрытия из твердых сплавов на основе карбидов и боридов титана и хрома толщиной от 1 до 30 мм на поверхности стальных изделий;
- апробирован в промышленности широкий круг материалов (сплавы для напыления и наплавки защитных покрытий, абразивные оксидные материалы), литых защитных покрытий (металлургия, тракторное и сельскохозяйственное машиностроение, дорожно-



строительная техника); керметных труб (разливка расплавов из цветных металлов); организованы малотоннажные производства некоторых литых материалов и покрытий.

**5. Нанесение покрытий и пленок.** Новыми методами получения пленок создают оптические покрытия (для просветления оптики, преобразователей солнечной энергии, фильтров и др.).

К особому классу относятся оптические материалы с непрерывно изменяющимся составом и оптическими свойствами. Основа таких материалов – градиентные оптические волокна или самофокусирующие градиентные оптические элементы (например, селфок, или градан) в виде цилиндрических образцов (диаметр 1–10 мм), обеспечивающих фокусировку света. Изготавливают их из таллиево-силикатных или силикогерманатных стекол, кристаллических материалов (например, на основе твердых растворов галогенидов Ti), полимеров (например, полиметилметакрилата). Градиентные слои и пленки на монокристаллах ниобата Li и других кристаллических или стеклянных материалах – основа интегрально-оптических устройств.

По спектральному диапазону различают оптические материалы, пропускающие в УФ, видимой и ИК областях спектра. Некоторые оптические материалы характеризуются широким плато спектрального пропускания, иногда разбиваемого на отдельные окна прозрачности селективными полосами поглощения примесей. Для работы в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра применяют главным образом кварц, фториды Li и Na; для работы в средней и дальней областях ИК спектра – преимущественно бескислородные оптические материалы. Такие оптические материалы, как Si, Ge, GaAs, InSb, пропускают только ИК излучение; галогениды щелочных металлов, BaF<sub>2</sub>, ZnSe прозрачны в видимой, ближней и средней ИК областях спектра; KCl, GaAs, TiBr-TiI и др. пропускают интенсивное лазерное ИК излучение.

С увеличением массы атомов, составляющих структуру оптических материалов, длинноволновая граница пропускания большего числа оптических материалов перемещается в сторону расширения

спектрального диапазона; например, для анионов имеет место следующая последовательность: оксиды/фториды/сульфиды → хлориды/селениды → → бромиды/теллуриды/йодиды. Для йодида Cs длинноволновая граница прозрачности составляет  $\approx 60$  мкм.

Для выращивания синтетических монокристаллов используют методы монокристаллов выращивания, для оксидной керамики – спекание, для получения поликристаллических оптических материалов из порошков – горячее прессование. Бескислородные поликристаллические оптические материалы для ИК области спектра с размерами зерен  $\approx 50$  мкм и коэффициентом поглощения  $\approx 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> получают с использованием метода химического осаждения из газовой фазы или конденсацией из паровой фазы. Оптические стекла получают методом варки стекла. Для кварцевых оптических волокон наиболее распространено химическое осаждение из газовой фазы по реакциям  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$  или  $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$ .

Образующиеся при высокой температуре частицы  $\text{SiO}_2$  осаждают (в виде слоев) на внутреннюю поверхность кварцевой трубки (CVD-метод), внешнюю поверхность цилиндрической подложки (OVD-метод) или на торец затравочного кварцевого стержня (VAD-метод); затем при нагревании заготовка оплавляется и вытягивается в тонкое оптическое волокно. Для изменения состава и  $n_D$  кварц легируют Ge, F и др. Для получения поликомпонентных и ИК оптических волокон используют фильерный метод или перетяжку пары «согласованных» стекол по методу «штабик-трубка».

Среди различных методов получения градиентных материалов наибольшее значение имеет обработка стекол расплавами солей щелочных металлов, при которой протекает диффузия ионов из стекла в расплав и наоборот (метод ионного обмена).

Неорганические аморфные оптические материалы получают конденсацией из парогазовой фазы, химическими транспортными реакциями, кристаллизацией и химическим осаждением из растворов, облучением кристаллических материалов и другими методами; орга-

нические – полимеризацией в блоке, растворе и т.д. Для снижения оптических потерь в волокнах из аморфных органических оптических материалов до  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  см<sup>-1</sup> используют мономеры, предварительно подвергнутые очистке. Покрытия из оптических материалов наносят термическим вакуумным напылением, испаряя исходный материал в электропечах или потоком электронов (катодное, магнетронное распыление).

**6. Получение слоистых композиционных материалов методом сварки в твердой фазе. Получение материалов цирконий–сталь прокаткой.** Тепловыделяющие элементы ряда ядерных реакторов, а также датчики и щупы приборов контроля и управления реакторов содержат неразъемные соединения циркония со сталями. Существующее техническое решение изготовления неразъемных соединений сплавов на основе циркония и нержавеющей стали не в полной мере удовлетворяют ужесточающимся требованиям по безопасности ядерных реакторов. Поэтому проблема получения надежных и долговечных соединений элементов конструкций, изготавливаемых из различных по свойствам материалов, пригодных для эксплуатации в жестких переменных тепловых и радиационных полях, является весьма актуальной.

Неразъемные адгезионные соединения разнородных металлов и сплавов, в частности между цирконием и сталью, в настоящее время можно получать различными способами, например, сваркой взрывом, совместным прессованием, диффузионной сваркой, пайкой и т.д. Такими способами можно получать адгезионные швы между разнородными металлами с довольно высокими прочностными свойствами в исходном состоянии. Однако воздействие на конструкционные материалы с адгезионными швами высоких температур неизбежно приводит к возникновению вблизи швов хрупких интерметаллидных фаз, что может вызывать охрупчивание материала и потерю целостности конструкции.

Одним из существенных факторов, определяющих надежность и долговечность изделий из композиционных материалов, работающих в жестких условиях (повышенные температуры), является ве-

дение в состав композита промежуточных барьерных слоев. Рациональный выбор демпфирующих и барьерных слоев обеспечивает композиту высокую конструкционную прочность, ударную вязкость, вакуумную и коррозионную стойкость и другие характеристики, гарантирующие работоспособность материала в течение всего срока эксплуатации при повышенных температурах.

Для получения композитов использовались циркониевые сплавы и сталь 12Х18Н10Т в аустенизированном состоянии. Нагрев и деформацию пакетов проводили на вакуумном прокатном стане ДУО-170.

На рис. 6.33 приведена структура композита в исходном состоянии после прокатки. Как видно, границы сопряжения слоев разнородных материалов чистые, переходные зоны после травления не выявляются.



Рис. 6.33. Микроструктура композита цирконий–ниобий–медь–сталь в исходном состоянии.  $\times 70$

В условиях термоциклирования под действием переменных тепловых полей в композитном материале возникают механические напряжения, обусловленные различиями коэффициентов термического расширения составляющих композит металлов. Релаксация этих напряжений сопровождается генерацией и перемещением дислокаций и накоплением сверхравновесной концентрации вакансий. Избыточное количество дефектов кристаллической решетки, в свою очередь, стимулирует диффузионно-контролируемые процессы образования

новых фаз, рекристаллизации, политонизации и т.п. Под действием циклических напряжений повышается термодинамический потенциал системы, изменяется (по сравнению со статическими условиями) энергия активации релаксационных процессов, возникают новые направления диффузионных потоков, перераспределяются примеси и легирующие добавки, зарождаются структурные дефекты, развиваются поры и формируются трещины.

Структурные изменения в процессе воздействия на слоистый конструкционный материал переменных термических полей наиболее заметно проявляются в «мягких» составляющих композита, при этом структура более жестких составляющих практически не меняется. Эти структурные изменения связаны с процессами деформации, реализуемой скольжением, двойникованием и межзеренным скольжением, процессами накопления точечных дефектов, размножения и аннигиляции дислокаций, формирования и распада дислокационных скоплений, образования и залечивания пор, микро- и макротрещин.

Во время термоусталостных испытаний в мягкой составляющей слоистого композита происходит интенсивное накопление структурных дефектов. Так, после первого термоцикла в мягком медном слое появляются внутризеренные полосы скольжения, часть которых стопорится на границах зерен, а некоторые – на значительном расстоянии от них. После нескольких термоциклов в интервале температур 300–800 °С в медном слое композита ниобий–медь–сталь проявляется значительный деформационный рельеф. С ростом числа термоциклов количество полос скольжения, их протяженность и интенсивность растут, а после 15–20 циклов процесс образования новых полос скольжения практически прекращается и происходит слияние соседних полос. Такие широкие полосы скольжения располагаются параллельно или под небольшим углом к границам сопряжения составляющих композит слоев.

Формирование широких полос скольжения свидетельствует об интенсификации диффузионных процессов, облегчающих перемещение дислокаций. Расположение полос скольжения по толщине мяг-

кого слоя неоднородное. Так, деформационные полосы, после первых термоциклов локализованные вблизи границ сопряжения медного слоя с ниобием и сталью, при увеличении числа термоциклов распространяются на всю толщину медного слоя, хотя неравномерность их распределения сохраняется. Плотность полос максимальна у границы сопряжения меди с ниобием, несколько ниже – у границы сопряжения со сталью, и минимальна в средней части медного слоя.

В процессе термоциклического воздействия на композит, в состав которого входит демпфирующий слой из меди, в ней проявляются признаки зернограничного проскальзывания и миграции границ зерен (рис. 6.34). Первоначально, после нескольких термоциклов, миграция границ зерен в медной прослойке наблюдается практически по всей ее толщине. Исключение составляет лишь зона шириной 3–5 мкм вблизи границы сопряжения меди со сталью.



Рис. 6.34. Зернограничное проскальзывание и миграции границ зерен в композите ниобий–медь–сталь в интервале температур 300–800 °С после 25 термоциклов.  $\times 70$

С увеличением числа термоциклов ширина зоны, где блокируется миграция границ зерен, растет. Так, в композитном материале ниобий–медь–нержавеющая сталь X18H10T в слое меди толщиной 0,8 мм ширина зоны, примыкающей к нержавеющей стали, в которой

заблокированы границы зерен, составляет около 30 мкм, а после 50 термоциклов – около 45 мкм. Следует также отметить, что в этой зоне формируется более мелкозернистая структура, а ее ширина, как показывают оценки, соответствует диффузионной длине проникновения никеля из нержавеющей стали в медь.

После 25–30 термоциклов в медном слое композита ниобий–медь–сталь появляются разрешимые в оптическом микроскопе микропоры. Первые поры проявляются вблизи свободной поверхности композита. С увеличением числа термоциклов глубина их появления увеличивается, но располагаются они, в основном, в слое меди вблизи границы ее сопряжения с ниобием. При дальнейшем термоциклировании количество и размер пор растут, происходит их слияние и формирование микротрещин (см. рис. 6.34) по всему периметру образца.

Исследования показали высокую стойкость слоистого композиционного материала в условиях термоциклирования и знакопеременных нагрузок при высоких температурах.

**7. Получение ФГМ сваркой взрывом.** Технология включает в себя операции: сварка взрывом плоских биметаллических или многослойных листов или плит; вырезка по нормали к границе раздела переходников требуемых типоразмеров; сварка плавлением одноименных металлов переходников и создаваемой конструкции (рис. 6.35). Для предотвращения образования хрупких фаз на границе соединения при сварке взрывом и последующих технологических и эксплуатационных нагревах между разнородными металлами вводят промежуточную прослойку, играющую роль «буфера пластичности» при сварке и «диффузионного барьера» при нагревах.

Композиционные титаностальные переходники с горячекатаной четырехслойной прослойкой (титан–ниобий–медь–сталь) со слоями ниобия и меди толщиной 0,03–0,08 мм предназначены для особо ответственных высоконагруженных конструкций (баллоны и трубопроводы высокого давления, топливные и гидравлические системы) в конструкциях летательных аппаратов, атомных электростанций, криогенной техники и др.

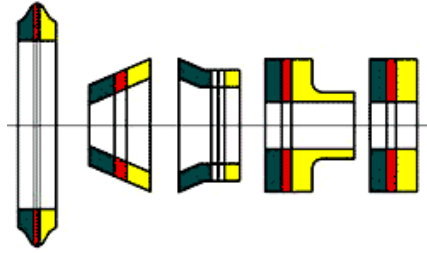


Рис. 6.35. Кольцевые биметаллические и многослойные переходники для сварки конструкций из разнородных материалов

Сваркой взрывом могут быть получены слоистые интерметаллидные композиты (СИК) – новый класс конструкционных и функциональных материалов (рис. 6.36). Технология включает в себя следующие операции: одновременную сварку взрывом многослойных пакетов (до 30 и более слоев), их горячую прокатку на нужную толщину (от 0,5 до 5,0 мм и более), диффузионный отжиг для создания на межслойной границе разнородных металлов требуемого соотношения интерметаллидных и основных слоев.

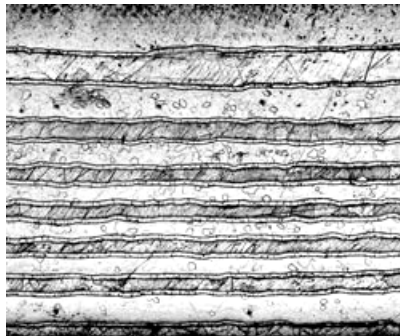


Рис. 6.36. Микроструктура многослойного интерметаллидного композита на основе системы титан–сталь



Назначение композитов – создание новых слоистых конструкционных и функциональных материалов с высокими жаропрочными, теплофизическими, коррозионно-стойкими и другими специфическими свойствами.

Область применения: летательные аппараты, термически напряженное оборудование, коррозионно-стойкая баковая аппаратура, тяжело нагруженные узлы энергетических и криогенных установок.

Взрывным прессованием получают полимерные композиционные материалы (рис. 6.37). Совместная взрывная обработка композиционных смесей способствует повышению прочности материалов за счет улучшения адгезионного взаимодействия компонентов, упрочнения межфазных слоев. Область применения: подшипники, вкладыши, торцевые уплотнения, направляющие, гермовводы, детали радиоэлектроники и криогенной техники.

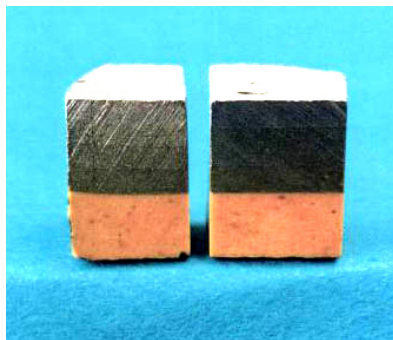


Рис. 6.37. Антифрикционные металлополимерные изделия алюминий–полимер

### 6.3.5. Применение и перспективы слоистых композитов

Для очень высоких температур, например в камерах сгорания реактивных двигателей, используются системы, содержащие молибденовую и вольфрамовую проволоку в матрицах из титана и суперсплавов. Наибольшей прочностью ( $\sigma_b = 2,2$  ГПа) при температуре  $1093$  °С обладает проволока из сплава W-Re-Hf-C, что в 6 раз выше прочности никелевых или кобальтовых суперсплавов при такой же температуре.

Крупногабаритные биметаллические листы размерами  $100 \times 1500 \times 8000$  мм пакетной прокаткой или литейным плакированием с последующей прокаткой. Основной слой – малоуглеродистых (углеродистых) и низколегированных сталей плакируется слоем (Cr-Ni) и Cr-сталей, сплавов на Ni-основе или цветных металлов.

Технология центробежного литья биметаллических заготовок (сталь 50Л+260Х28ВМ) втулок насосов буровых установок позволяет получить высококачественные детали, эксплуатационная стойкость которых в 2,5–3 раза выше серийных из стали 70.

Листовой коррозионно-стойкий биметалл находит применение в судостроении, пищевой промышленности и т.д.

Биметаллы, основной слой которых – конструкционная или низколегированная сталь, а плакирующий слой – высоколегированная аустенитная сталь, применяются для изготовления сосудов атомных электростанций. Пример: сталь 22Х+сталь 08Х18Н10Т.

Износостойкие биметаллы получают с помощью различных методов литья и другими жидко- и твердофазными способами. Непрерывная и полунепрерывная разливка – один из наиболее перспективных методов производства заготовок из слоистых износостойких композитов.

Трехслойная композиционная заготовка (сталь 60 + сталь 10 + + сталь 60) получила применение для изготовления плугов с соотношением толщин 1:1:1. Ее изготавливают способом литейного плакирования: пластина основного металла подвергается травлению, а затем в изложницу производится заливка плакированного металла.

Дальнейшее увеличение стойкости литых биметаллических штампов возможно путем армирования. Оптимальное армирование обеспечивает изменение характера затвердевания штамповых заготовок, улучшает кристаллическую структуру, что снижает уровень напряжений по сечению штампа в процессе эксплуатации (ИПЛ и концерн «Азовмаш»). Армирование увеличивает ресурсы работ биметаллических штампов в 1,3–1,5 раза.

Методы армирования с последующей прокаткой армирующих заготовок положены в основу технологии получения армированной квазимонолитной стали (АКМ).

Армированные вставки оказывают комплексное воздействие на формирование структуры слитка: как внутренние макрохолодильники способствуют увеличению скорости кристаллизации и развитию объемного затвердевания с образованием однородной дисперсной структуры; как вставки препятствуют развитию ликвационных процессов.

Многослойный лист, полученный из слитка с внутренними кристаллизаторами, при статистических нагрузках не отличается от обычного. Его можно без затруднений резать, варить, вальцевать и др. Особенности его внутреннего строения проявляются при динамических нагрузках. Способность сталей АКМ проявлять свойства монометалла (при статистических нагрузках) и многослойного (при динамических нагрузках) позволяет рекомендовать ее для изготовления газопроводных труб. Для этих целей применяются малоперлитные стали типа 09Г2 с добавками Nb, V, Ti, Mo, Ni.

Наука о материалах во всем мире в течение почти десяти лет пытается придать конструкционным материалам способность биологических тканей самодиагностироваться и самовосстанавливаться. Особенно многообещающи композитные материалы. Новые композитные материалы изготовлены из эпоксидной смолы и армированы волокнами упрочняющего наполнителя – волокнами смеси, запоминающей форму, и оптическими волокнами. Эти материалы подобны предварительно построенной арматуре, содержащей углеродные волокна и эпоксидную смолу. Они состоят из последовательных слоев или смеси частиц, волокон и полимеров (рис. 6.38). Если в этот конгломерат добавляются датчики, вроде нервов, и действующие элементы, вроде мускулов, то в этом случае говорят об «интеллектуальных

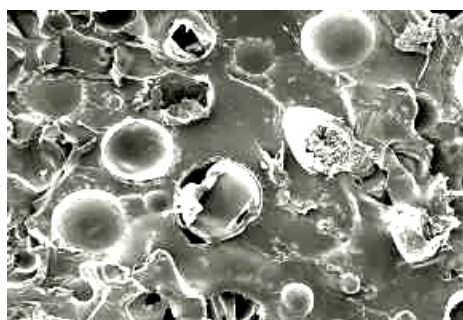


Рис. 6.38. Микрокапсулы из жидкого полимера, способные склеивать поврежденные места

композитах» («smart composites»). Ученые Федеральной политехнической школы Лозанны (Ecole polytechnique federale de Lausanne – EPFL) принимают активное участие в разработке этих новых материалов, создают новые композитные материалы, используя смеси, запоминающие форму (alliages a memoire de forme – АМФ), оптические волокна и микрокапсулы полимера. Их цель – получить перестраивающиеся материалы, способные предоставлять информацию о своем состоянии, а также самостоятельно восстанавливаться после перегрузок.

Вместо нервных волокон «интеллектуальные композиты» снабжены нитями стекловолокна – тонкими, как волосы, оптическими волокнами. Единственный из этих волосков вставляют параллельно группе волокон в смеси АМФ в каждом слое нового материала. Это сложный процесс, который может производиться в промышленных масштабах через несколько лет, сейчас в большей мере это делается вручную. В то время как стекловолокна служат исключительно для обнаружения деформаций в материале, то волокна в смеси АМФ выполняют две функции. Когда «интеллектуальный композит» испытывает перегрузку и ломается, вплетенные псевдопластичные металлические волокна позволяют избежать его ослабления. И если по этим волокнам пропустить электрический ток для их нагрева, то происходит эффект вспоминания формы, и волокна снова приобретают свою первоначальную длину. Итак, оптические волокна передают информацию о пункте, где «интеллектуальный композит» был перегружен, или о месте, где произошло его разрушение. Эти световоды оборудованы с равными интервалами так называемыми решетками Брэгга, которые отражают характерную длину волн светового спектра. Если стекловолокно деформируется, то эта длина волн изменяется. Это может быть измерено очень точно. Интеллектуальные композиты, которые сами исправляются, найдут применение везде, где ремонт важных элементов едва возможен и даже невозможен. Первая область применения – это космическая техника, а также судостроение и авиация. Возможное применение этих интеллектуальных материалов в массовых товарах, таких как лыжи или роликовые коньки, напротив, ограничено стоимостью производства.

## Контрольные вопросы

1. Что называют интеллектуальными материалами? Приведите примеры.
2. Какими особенными свойствами обладают стали с метастабильным аустенитом?
3. Назовите условия формирования метастабильного аустенита и механизм превращения аустенита в мартенсит деформации.
4. Какие технологии получения литых метастабильных аустенитных сталей существуют?
5. Какие факторы обуславливают формирование метастабильного аустенита в технологии получения МАС из порошков?
6. Дайте классификацию и опишите свойства интерметаллических сплавов.
7. В чем заключается механизм эффекта памяти формы?
8. Опишите условия работы и свойства жаропрочных материалов.
9. Какие фазы входят в структуру жаропрочных сплавов?
10. Как изменяется прочность сплавов при высоких температурах?
11. Опишите технологии получения и применение сплавов на основе интерметаллидов.
12. Дайте определение функционально-градиентных материалов (ФГМ) и классификацию ФГМ.
13. Какие методы применяются для получения объемных ФГМ с плавно меняющейся концентрацией компонентов?
14. Как получают объемные слоистые материалы и покрытия с переменным химическим и/или фазовым составом на основе легированных сталей?
15. Опишите структуры и технологии получения слоистых ФГМ.
16. Назовите области применения ФГМ.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивановский В.Н., Пекин С.С., Сабиров А.А. Установки погружных центробежных насосов для добычи нефти / РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. – М.: Нефть и газ, 2002. – 256 с.
2. Елисеев А.А. Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2010. – 456 с.
3. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. – М.: Мир, 1990. – 341 с.
4. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Фундаментальные физико-химические принципы в неорганическом материаловедении // ЖВХО. – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 265–278.
5. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах: пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 424 с.
6. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учеб. пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
7. Отэмн К. Как прилипают пальцы геккона // American Scientist. – 2006. – № 94. – С. 124–132.
8. Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 589 с.
9. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 187 с.
10. Физическое материаловедение: учеб. для вузов / С.В. Грачев, В.Р. Бараз, А.А. Богатов, В.П. Швейкин. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2001. 534 с.
11. Оптические свойства наноструктур: учеб. пособие для вузов / Л.Е. Воробьев, Е.Л. Ивченко, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин; под ред. В.А. Ильина. – СПб.: Наука, 2001. – 187 с.
12. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МИСИС, 2003. – 480 с.

13. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены / Н.В. Усольцева [и др.]. – Иваново: Изд-во Иван. гос. ун-та, 2004. – 546 с.
14. Ильин В.И., Мусихин С.Ф., Шик А.Я. Варизонные полупроводники и гетероструктуры: учеб. пособие / под ред. В.И. Ильина. – СПб.: Наука, 2000. – 100 с.
15. Поздняков А.В. Физическое материаловедение наноструктурных материалов: учеб. пособие. – М.: Изд-во МГИУ, 2006. – 423 с.
16. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники: учеб. для вузов: в 2 т. – Т. 1. Проводники, полупроводники, диэлектрики. – М.: Академия, 2006. – 448 с.
17. Сорокин В.С., Антипов Б.Л., Лазарева Н.П. Материалы и элементы электронной техники: учеб. для вузов: в 2 т. – Т. 2. Активные диэлектрики, магнитные материалы, элементы электронной техники. – М.: Академия, 2006. – 384 с.
18. Хокинг М., Васантагри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение: пер. с англ. – М.: Мир, 2000. – 516 с.
19. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 559 с.
20. Теория и технология покрытий. Вакуумное конденсационное напыление покрытий: учеб. пособие для вузов / В.Н. Анциферов [и др.]; Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2006. – 72 с.
21. Оглезнева С.А., Гревнов Л.М., Жигалова И.В. Формы существования углерода. Их получение и применение: учеб. пособие / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2003. – 88 с.
22. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии: учеб. для вузов: в 2 т. – Т. 1. Получение порошков. – М.: Изд-во МИСИС, 2001. – 367 с.
23. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии: учеб. для вузов: в 2 т. – Т. 2. Формование и спекание порошков. – М.: Изд-во МИСИС, 2001. – 319 с.

24. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007. – 180 с.
25. Competitiveness of powder metallurgy//Competitiveness of sintered components. – Berrino Printer – San Mauro T.se. – Turin, 1996. – 42 с.
26. Износостойкие композиционные материалы / Ю.Г. Гуревич, В.Н. Анциферов, Л.М. Савиных, С.А. Оглезнева, В.Я. Буланов. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005. – 216 с.
27. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Г.П. Швейкин, В.А. Губанов, А.А. Фотиев, Г.В. Базуев, А.А. Евдокимов. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
28. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. Керамические материалы: получение, свойства, применение: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 237 с.
29. Guided and fluidic self-assembly of microstructures using railed microfluidic channels / Su Eun Chung, Wook Park, Sunghwan Shin, Seung Ah Lee, Sunghoon Kwon // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 581.
30. Texture formation in melt-solidified  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  thick films by artificial surface reliefs / E.A. Goodilin, E.S. Reddy, J.G. Noudem, M. Tarka, G.J. Schmitz // J. Cryst. Growth. – 2002. – No 241. – P. 512–534.
31. Miyazawa S., Mukaida M. Formation of stacking-faults in atomic graphoepitaxial alpha-axis  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , thin films on (100)SrLaGaO4 substrates // Jap. J. Appl. Phys. – 1996. – № 35(9B). – P. L1177–L1180.
32. Актуальные проблемы порошковой металлургии / под ред. О.В. Романа, В.С. Аруначалама. – М.: Металлургия, 1990. – 232 с.
33. Добровольский А.Г. Шликерное литье. – М.: Металлургия, 1977. – 239 с.
34. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1981. – 247 с.
35. Нанотехнологии: азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2009. – 368 с.



36. Процесс вспенивания плотных полуфабрикатов из пеноалюминия / Л.А. Арбузова [и др.] // Цветные металлы. – 2001. – № 3. – С. 79–82.
37. Babcsán N., Banhart J., Leitmeier D. Metal Foams – Manufacture And Physics Of Foaming // Int. Conf. Advanced Metallic Materials, 5–7.11.2003. – Smolenice, Slovakia, 2003. – № 63. – P. 5–15.
38. Графитация и алмазообразование / В.И. Костиков, Н.Н. Шипков, Я.Л. Калашников [и др.]. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
39. Милашев В.А. Алмаз. Легенды и действительность. – Л.: Недра, 1981. – 161 с.
40. Анциферов В.Н., Латыпов М.Г., Шацов А.А. Особенности трип-эффекта в порошковых концентрационно-неоднородных сталях с невысоким содержанием никеля // МиТОМ. – 1997. – № 8. – С. 15–19.
41. Филиппов М.А., Литвинов В.С., Немировский Ю.Р. Стали с метастабильным аустенитом. – М.: Металлургия, 1988. – 256 с.
42. Проблемы порошкового материаловедения / В.Н. Анциферов, С.Н. Боброва, С.А. Оглезнева [и др.]. – Екатеринбург: Наука, 2000. – 250 с.
43. Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н. Высокоскоростное затвердевание расплава: теория, технология, материалы. – М.: Ин-термет Инжиниринг, 1998. – 395 с.
44. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3 т. – Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / под ред. Н.В. Новикова. – Киев: Наукова думка, 1986. – 279 с.
45. Захаренко И.П. Алмазные инструменты и процессы обработки. – Киев: Техніка, 1980. – 215 с.
46. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки [и др.]; под ред. Х. Фунакубо. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
47. Суперсплавы: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: в 2 кн. / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Стоффа, У.К. Хагеля. – М.: Металлургия, 1995. – Кн. 1. – 384 с.; Кн. 2. – 384 с.

48. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. – М.: Химиздат, 2007. – 784 с.
49. Гасик М.М. Теоретические и технологические основы функциональных градиентных материалов. – Днепропетровск: Системные технологии, 1997. – 122 с.
50. Гордиенко А.И., Ивашко В.В., Вегера И.И. Функционально-градиентные материалы на основе легированных сталей // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 24–32.
51. Оглезнева С.А. Алмазный инструмент на стальной метастабильной связке для резки природного камня // Трение и износ. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 409–414.
52. Анциферов В.Н., Оглезнева С.А., Гревнов Л.М. Фазовые превращения в порошковой стальной матрице алмазного инструмента // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2009. – № 10 (652). – С. 39–42.
53. Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. – М.: Наука, 1966. – 272 с.
54. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. – 186 с.
55. Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: моногр. – М.: Машиностроение, 2007. – 226 с.
56. Третьяков Ю.Д. Керамика – материал будущего. – М.: Знание, 1987. – 48 с.
57. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 256 с.
58. Эгертон Р.Ф. Физические принципы электронной микроскопии. Введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию: моногр.: пер. с англ. – М.: Техносфера, 2010. – 300 с.
59. Анциферов В.Н. Наука о материалах и высокие технологии: современные проблемы, прогноз развития в Российской Федерации: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 42 с.

Учебное издание

ОГЛЕЗНЕВА Светлана Аркадьевна

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ  
СОВРЕМЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор и корректор *Н.В. Бабинова*

---

Подписано в печать 8.08.12. Формат 60×90/16.  
Усл. печ. л. 19,25. Тираж 100 экз. Заказ № 149/2012.

---

Издательство  
Пермского национального исследовательского  
политехнического университета.  
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.  
Тел. (342) 219-80-33.