

3. НАНОМАТЕРИАЛЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

3.1. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

О.С. СИРОТКИН, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение и технологии материалов» КГЭУ, г. Казань

Р.О. СИРОТКИН, канд. хим. наук, доктор философии (в области науки о полимерах), доцент кафедры «Химия» КГЭУ, г. Казань

Содержание:

- 3.1.1. Общая характеристика наноматериалов и нанотехнологий их получения
- 3.1.2. Наноматериалы в электроэнергетике
- 3.1.3. Оптимизация физико-механических характеристик металлов

3.1.1. Общая характеристика наноматериалов и нанотехнологий их получения

Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики относятся к наиболее важным отечественным разработкам, имеющих перспективу масштабного освоения [1-12].

Наноматериалы и нанотехнологии для энергетики и энергосбережения включают в себя: нанопорошки; наноструктурные цветные металлы и сплавы с особыми свойствами и характеристиками; композиционные материалы, армированные, в том числе, высокопрочными наночастицами тугоплавких соединений Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 ; высокопрочные, хладо- и коррозионностойкие наноструктурные стали для магистральных нефтегазопроводов высокого давления; дисперсно-упрочненные наночастицами жаропрочные стали; наноструктурные магнитные материалы; аморфные металлы и сплавы, в том числе для использования в качестве припоев; новые термопластичные нанокomпозиционные материалы с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

С 2007 года в России налажено производство сверхпроводящих наноструктурных проводов и кабелей для атомной техники, а также наноструктурных электротехнических проводов, сочетающих высокую прочность и электропроводность.

Общая характеристика наноструктурированных материалов электроэнергетики

Проводящие наноматериалы. Проводники применяются во всех областях энергетики. Большое применение они находят в электроэнергетике, где они являются составной частью подавляющего большинства устройств и изделий: провода, силовые, специальные и радиочастотные кабели, шнуры, кабельная арматура, части электрических установок, машин, трансформаторов, реакторов, бытовых электроприборов и других изделий. Чаще всего в качестве проводников используются металлы.

Пленки и низкоразмерные кристаллы металлов широко используют в качестве электропроводящих материалов. Пленки металлов в твердом состоянии получают разнообразными способами: термическим напылением в вакууме (легкоплавкие металлы и соединения), магнетронным, ионным и электронно-лучевым способами (тугоплавкие металлы и сплавы), лазерным осаждением и т.д. Лазерным осаждением были получены наноразмерные кристаллические пленки V_i и Ta . На таких пленках наблюдался помимо классического размерного эффекта и квантовый размерный эффект осциллирующей зависимости удельного электросопротивления от толщины пленки. Этот эффект обуславливается скачкообразным изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми при изменении толщины пленки.

Металлические стекла (метглассы) – металлы, которые не имеют дальнего порядка в пространственном расположении атомов. Их изготавливают в виде пленок, лент и проволок закалкой из расплава со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с или напылением пленок на подложки, находящиеся при низких температурах. Метглассы, состоящие из ферромагнетиков (Fe , Co , Ni до 85%) и неметаллов (B , Si , P – остальное), используют в качестве магнито-мягких материалов, которые применяются в датчиках, преобразователях, модуляторах и т.д. Метглассы из пленок $\text{Gd} - \text{Co}$, $\text{Gd} - \text{Fe}$ приготавливаются катодным напылением и используются для создания устройств с памятью на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД).

Аморфные металлы – твердые некристаллические металлы и их сплавы. Изготавливаются так же, как и метглассы, а также с помощью электрохимического осаждения пленок или облучением пленок металлов до полного разупорядочения. Аморфные металлы обладают уникальными магнитными свойствами и высокой прочностью. Они используются в электронике, для производства магнитной ленты, сотовых телефонов и высоковольтных понижающих трансформаторов.

Двумерные проводники – тонкие пленки, ленточные и пластинчатые кристаллы металлов и слоистые проводники (графит, TaS₂). Электрофизические характеристики тонких пленок сравнимы с такими же параметрами объемных образцов, но в ряде случаев заметно их превосходят за счет более высокого качества приготовления пленок и малого количества дефектов и примесей. Используются двумерные проводники в электронике, электротехнике и системах связи. Примером двумерного проводника является графен – двумерный кристаллический углеродный материал. Графен очень прочен и гибок, так как его структура в пересчете на всю площадь образца, образованного прочными сигма-связями sp²-гибридных электронных орбиталей, имеет очень мало дефектов.

Диэлектрические наноматериалы. Пленки диэлектриков часто используют в качестве защитных или изолирующих покрытий.

Наноструктурированные пленки диэлектриков представляют собой совокупность гранул диэлектрического материала размером порядка десятков нанометров либо композит из диэлектрической основы с нанодисперсными добавками. В качестве нанодисперсных добавок выступают как диэлектрики, так и металлы, полупроводники и полуметаллы. Свойства наноструктурированных пленок диэлектриков существенно зависят от термической обработки, совершенства, примесного состава и наличия нанодисперсных добавок.

Полупроводниковые материалы. По структуре полупроводники делятся на кристаллические, аморфные, стеклообразные и жидкие. Особый класс составляют твердые растворы полупроводников, в которых атомы разных сортов хаотически распределены по узлам правильной кристаллической решетки. По химическому составу полупроводники могут быть в виде элементов (Ge, Si, Se, Te) и соединений. Существуют полимерные и органические полупроводники. Полупроводниковые функциональные наноматериалы обеспечивают более высокие характеристики по сравнению с параметрами традиционных изделий.

Общая характеристика нанотехнологий

Технологии синтеза пленочных наноматериалов. Основными методами формирования тонких пленок являются:

I. Преимущественно физические способы – напыление пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат два основных физических процесса: испарение атомов или молекул с поверхности конденсированного ма-

териала или выбивание атомов из мишени, изготовленной из необходимого вещества, под действием потоков высокоэнергетических частиц.

II. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций. Такие химические реакции могут быть как гетерогенными, так и гомогенными. Как правило, они проводятся в химических реакторах или других установках. Химические реакции могут протекать при дополнительном воздействии тепла, света, плазмы и т.д.

III. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку. Это может быть механохимический синтез пленки, создание монофазных, гетерофазных, коллоидных покрытий и т.д. на поверхности подложки.

IV. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии. По данному методу производится смешивание и спекание оксидных порошков с формированием покрытия.

Технологии получения объемных наноматериалов. По своей структуре объемные наноматериалы могут представлять собой кристаллы с нанодобавками, наноструктурированные кристаллы, нанокристаллические материалы, полимеры, нанокомпозиты, квазикристаллы, керамику, гранулированные материалы, ультрадисперсные порошки, материалы, полученные прессованием, спеканием нанодисперсных порошков, нанопористые тела, нанопены, твердые гетерогенные системы, твердые золи, капиллярные системы, жидкокристаллические системы, гели, суспензии, золи, взвеси, лиозоли, пасты, нанодисперсные порошки в жидкости, кремы, эмульсии, жидкости с нанодобавками и т.д.

По функциональному назначению объемные наноматериалы для энергетики могут относиться к электротехническим наноматериалам, конструкционным наноматериалам, топливу, радиоактивным материалам и т.д.

Существует два основных метода получения объемных наноструктурированных материалов - кристаллизация аморфных сплавов и интенсивная пластическая деформация.

Получение керамических и композитных наноматериалов. Ожидается, что в будущем одно из направлений развития энергетики, скорее всего, будет связано с заменой твердых видов топлива на водород, который необходимо будет аккумулировать в специально создаваемых устройствах, и именно в этом наноматериалы (например, сложные фуллерены) могут оказаться исключительно полезными.

Наиболее простым и экономичным способом производства таких материалов является перемешивание полимера в расплавленном состоянии с многослойным силикатом. Для создания нанокомпозитов с помощью этой техно-

логии с успехом использовалось большое количество полимерных матриц, таких как полистирол, полиацетат, этиленвинилацетат, сополимер этилена и винилового спирта.

В последнее время многослойные нанокompозиты на силикатной основе привлекают наибольшее внимание, поскольку изготавливаются с помощью простого и рентабельного метода, позволяющего совершенствовать свойства полимеров за счет добавления небольшого количества подходящих специально подобранных наполнителей (органоглин). За счет этого образуются композитные материалы, в которых армирующие частицы распределяются в полимерной матрице на наноразмерном уровне. В зависимости от того, как наполнитель распределяется внутри матрицы, морфология получаемых нанокompозитов может различаться от так называемых внедренных (интеркалированных) нанокompозитов с регулярно перемежающимися слоистыми силикатами и монослоями полимеров до расслаивающихся (деламинированных) типов нанокompозитов, в которых слои силиката беспорядочно и однородно распределяются внутри полимерной матрицы.

Помимо нанокompозитов на основе силикатов, основными видами композитных наноматериалов являются:

Металлополимеры – композиционные материалы, содержащие частицы металла в полимерной матрице; их получают несколькими методами: термическим разложением металлсодержащих соединений в растворе или расплаве полимера, конденсацией паров металла на полимерную подложку, капсулированием наночастиц политетрафторэтиленом, электрохимическим осаждением металлических наночастиц в полимерах. На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты, например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей.

Углеродные волокна применяют для армирования композиционных, теплозащитных, химостойких в качестве наполнителей в различных видах углепластиков. Из них изготавливают электроды, термопары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. На основе углеродных волокон получают жесткие и гибкие электронагреватели, обогреваемую одежду и обувь. Нетканые углеродные материалы служат высокотемпературной изоляцией технологических установок и трубопроводов. Благодаря химической инертности углеволокнистые материалы используют в качестве фильтрующих слоев для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей и сальниковых набивок. Углеродные волокна и углеволокнистые ионообменники служат для очистки воздуха, а также технологических газов и жидкостей, выделения из последних ценных компонентов, изготовления средств

индивидуальной защиты органов дыхания. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, теплопроводящих устройств, для энергетических установок и производства активированных углеродных волокон (например, в накопителях электроэнергии, аккумуляторах, батареях, устройствах-модулях по очистке газов, где требуются новые, в частности, токопроводящие углеродные волокна-сорбенты).

Композиты с углеродными волокнами. По сравнению с обычными конструкционными материалами, например, алюминием или сталью, композиты с углеродными волокнами обладают некоторыми весьма полезными свойствами: они имеют исключительно высокую термостойкость, большую активную поверхность, высокую прочность. Это предопределяет возможность применения углеродных волокон в качестве тепловых экранов и теплоизоляционного материала в высокотемпературной технике. Благодаря высокой химической стойкости углеродные волокна применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовления защитных костюмов и др.

Наноструктурные керамики. Применение деталей из наноструктурных керамик повышает ресурс оборудования, межремонтный срок эксплуатации в 3 – 5 раз. Разработаны основы метода получения тонкостенных керамических труб из наноразмерных порошков и показана их высокая эффективность. Также отработаны основы технологии получения толстостенных труб из керамик на основе Al_2O_3 с добавками TiO_2 и MgO .

Нанобетон. Группа исследователей из «Наноцентра» МЭИ (Москва), ООО «Нанотроника» и НПО «Синтетика-Строй» (Новочеркасск), и НТЦ «Прикладные технологии» (Санкт-Петербург) разработали новый бетон с применением специальных добавок – наноинициаторов (фуллеренов C_{60} , C_{70} и углеродных нанотрубок), которые существенно улучшают физические качества бетона. Механическая прочность нанобетона на 150% выше прочности обычного, морозостойкость выше на 50%, а вероятность появления трещин в три раза ниже. Немаловажно и то, что вес конструкции, изготовленной из такого бетона, снижается примерно в шесть раз.

Нанокompозиты и углепластики с наномодификаторами. Одно из перспективных направлений деятельности ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» – это применение нанокompозитов и углепластиков с наномодификаторами в триботехнике. При создании данного класса материалов в качестве наномодификаторов могут использоваться полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа со средним размером частиц 60 – 200 нм (астралены), ультрадисперсные фторопласты с разме-

ром частиц до 100 нм, а также высокодисперсные металлические порошки никеля, меди, баббита.

В гидротурбиностроении, насосостроении и тяжелом машиностроении нанокompозиты будут использоваться: в подшипниках скольжения направляющих аппаратов гидротурбин, в торцевых уплотнениях, в щелевых уплотнениях вала, в подшипниках и торцевых уплотнениях вала насосов поддержания пластового давления на нефтяных месторождениях, в насосах атомных ледоколов. Уже имеется успешный опыт эксплуатации торцевых уплотнений из нанокompозитов для гидротурбин ГЭС «ТЭРИ» (Индия, Tata Energy Research Institute).

Углеродный композиционный материал на основе наноалмаза. Разрабатываются углеродные материалы с трехмерной структурой для создания катодов полевой эмиссии электронов для дальнейшей разработки сверхъёмких накопителей энергии (суперконденсаторов), аккумуляторов водорода - для нужд водородной энергетики. На основе фундаментальных исследований, выполненных в ФГУП «ЦНИИМ» (г. Санкт-Петербург), разработаны и используются оригинальные методы получения углеродных наноматериалов на основе наноалмаза. Получен новый углеродный композиционный материал (NDC), в котором частицы алмаза связаны пироуглеродной матрицей. Тем самым, в одном углеродном материале сочетаются две его аллотропные модификации – диэлектрический алмаз и проводящий графит. Толщина слоя пироуглерода может варьироваться от долей нанометра до нескольких нанометров, что позволяет изменять свойства нанокompозита в очень широких пределах.

Полимерные композиционные наноматериалы. Направленное регулирование структуры и свойств органических и элементоорганических полимеров позволяет значительно улучшить комплекс их физико-механических и эксплуатационных свойств (теплостойкость, электроизоляционные свойства), сохранять их при повышенных и пониженных температурах, а также расширить области применения нанокompозитов на основе органических и элементоорганических полимеров.

3.1.2. Наноматериалы в электроэнергетике

В целом ряде современных исследовательских проектов используются импульсные магнитные поля предельно высокой интенсивности, с индукцией более 50 Тл. Это потребовало создания нового класса обмоточных материалов с уникальным сочетанием высоких прочностных и электропроводящих свойств. В ВНИИНМ разработаны технологии производства высокопрочных

медно-ниобиевых обмоточных проводов прямоугольного сечения (предел прочности – 1100 – 1250 МПа; электропроводность – 70 – 80 % от проводимости чистой меди), технические высокопрочные медно-ниобиевые тонкие провода диаметром от 0,4 мм до 0,05 мм с пределом прочности 1300 – 1600 МПа, показана принципиальная возможность создания контактных проводов нового поколения с существенно более высоким комплексом свойств за счет использования наноструктурных компонентов. Медно-ниобиевые провода разработки ВНИИНМ им. Бочвара лидируют среди подобных микрокомпозиций, изготавливаемых фирмами других стран (США, Японии, Франции).

Основные прочностные и электропроводящие свойства: от уровня прочности 800 – 900 МПа при электропроводности на уровне 80 – 85% IACS (IACS – Международный Стандарт Отожжённой Меди, где 100% IACS = 1,72 мкОм · см) до уровня прочности стали 1100 – 1500 МПа при электропроводности на уровне 55– 75% IACS.

Области применения:

- микропровода – в устройствах резонансной передачи электроэнергии;
- индукторы – для магнитоимпульсных штамповки и сварки;
- фольга – в электронике для гибких печатных плат и проводов;
- крупные магнитные системы на 50 – 100 Тл;
- высокопольные криогенные синхронизаторы промышленной частоты.

Применение медно-ниобиевых проводов для создания основных узлов (электромоторов, динамо-машин) высокопольных криогенных синхронизаторов промышленной частоты большой мощности позволит эффективно решить одну из сложнейших инженерных проблем в области электротехники – обеспечить высокие точность и качество поддержания промышленной частоты, избежать резких скачков напряжения в линиях электропередач и электросиловых кабелях.

Синхронизаторы промышленной частоты должны размещаться около всех крупных потребителей энергии, что обуславливает высокую потребность в подобных устройствах.

К настоящему времени выполнено более 10 зарубежных контрактов на изготовление и поставку коммерческих партий высокопрочных, высокоэлектропроводных микрокомпозиционных медно-ниобиевых проводов для научных центров и фирм США, Бельгии, Великобритании, Нидерландов, Польши, Литвы, Германии.

Также во ФГУП ВНИИНМ разработаны высокопрочные провода с повышенной электропроводностью, используемые в производстве обмоток высокопольных импульсных магнитов, а также для тяжело нагруженных линий электропередач. Сущность изобретения заключается в следующем: вы-

сокопрочный провод с повышенной электропроводностью содержит продольно расположенные элементы, в каждом из которых в медной матрице расположены равномерно распределенные, вытянутые вдоль продольной оси провода, ленточные волокна из металла или сплава на основе этого металла, не образующего с медью интерметаллических соединений, причем толщина ленты ленточного волокна находится в интервале от 20 до 1000 нм, а расстояния между волокнами в поперечном сечении элемента составляют от 10 до 1000 нм. Также в матрице расположена, по крайней мере, одна непрерывная по всей длине провода высокоэлектропроводная продольно расположенная вставка из высокочистой меди, имеющая в поперечном сечении размер не менее 300 мкм, и наружную оболочку из меди, сплава на ее основе или стали толщиной от 10 до 200 мкм. Электропроводность полученных проводов составила 70% от электропроводности чистой меди. Достигнутый уровень свойств провода позволяет изготавливать импульсные магнитные системы, рассчитанные на предельно высокие магнитные поля (70 Тл), а также получать провода для линий электропередач, имеющие предел прочности на все сечение не менее 1000 МПа, при высоких значениях электропроводности (RU 2074424 С1 от 27.02.1997, ФГУП ВНИИНМ).

Ниже приводятся некоторые примеры других разработок в области электроэнергетики, в которых используются наноматериалы.

В Токийском университете создан самый гибкий на сегодняшний день электропроводящий материал. Он представляет собой углеродные нанотрубки, помещенные в полимерную основу. Нанотрубки обладают электропроводимостью. При протекании по ним электричества, возникающие силы притяжения магнитной природы заставляют их слипаться. Подобный эффект может вызвать разрыв полимерной основы. Чтобы избежать этого, нанотрубки подвергли специальной обработке. Их помещают в жидкость с высоким содержанием ионов (более 99 процентов). Это приводит к ухудшению магнитных свойств трубок. Полученное вещество названо "упругим гелем". Далее в этот гель добавляют фторосодержащий полимер. Полученную смесь помещают на стеклянное основание и дают ей подсохнуть. Таким образом, нанотрубки в новом материале обеспечивают проводимость, а полимер — эластичность. По внешнему виду он напоминает нейлон. Без нарушения проводимости линейные размеры материала можно увеличивать на 38 процентов. Это в четыре раза больше предыдущего рекорда для проводников. Новый материал может быть использован, например, для создания искусственной кожи.

Способ получения твердофазных наноструктурированных материалов. Изобретение может быть использовано при получении катализаторов, нано-

проводников, нанополупроводников. На образующую матрицу – мезопористые молекулярные сита с упорядоченной структурой, например молекулярные сита MCM-41, FSM-16, наносят вещество, содержащее углерод, нитрид бора или углерода, карбид металла или кремния. При получении непористых материалов вещество наносят в количестве, достаточном для полного заполнения мезопор матрицы. При получении пористых материалов вещество наносят в количестве, недостаточном для полного заполнения мезопор матрицы. При получении полых или сплошных наноструктурированных материалов, например углеродных нанотрубок, образующую матрицу удаляют в кислотной или щелочной среде. При получении углеродных наноструктурированных материалов углерод после нанесения на матрицу подвергают дополнительно графитизации. Полученные материалы имеют постоянные и контролируемые размеры: внешний диаметр 3 – 150 нм в зависимости от размера пор образующей матрицы, внутренний диаметр 0 – 140 нм. (RU 2179526 С2 от 29.11.1999, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

Разработка устройства, размером около одного нанометра, способного преобразовывать постоянный ток в переменный, проведена в университете Лиона. Многие электромеханические системы нуждаются в своеобразном синхронизаторе, источнике переменного тока, который генерирует колебания, "задающие ритм". Нанoeлектромеханическая система (НЭМС) включает в себя нанотрубку из карбида кремния, на которую подается постоянный ток. За счет этого начинается так называемая полевая эмиссия: нанотрубка теряет электроны. Это создает неустойчивость, которая приводит к колебаниям трубки. Колебания влияют на интенсивность эмиссии и возникают автоколебания. Новое устройство повышает возможности НЭМС, обеспечивая им независимость от внешнего источника переменного тока.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, такие как возможность почти свободного относительного движения слоев и металлическая проводимость большинства типов слоев позволяют использовать слои нанотрубок в НЭМС одновременно в качестве подвижных элементов и элементов электрической цепи. Примером таких НЭМС являются недавно созданные наномоторы. В литературе описаны следующие типы НЭМС: наноподшипники, наношестерни, нанопружина, нанопереключатель и гигагерцовый осциллятор, и другие НЭМС.

В Центре атомных проводников и слоёв (Center for Atomic Wires and Layers) южнокорейского университета Йонсеи (Yonsei University) созданы самые тонкие в мире металлические проводники для микросхем – их толщина не превышает 2 нанометра. Профессор Ёеом Хан Вон (Yeom Han-Woong) и его команда начали работу над сверхтонкими проводниками ещё в 2003 го-

ду. Новая технология позволит создавать чипы, способные обрабатывать большее количество данных на большей скорости. В настоящее время, к примеру, самые передовые чипы памяти производят по техпроцессу с размером деталей в 70 нанометров.

Исследования механизма образования капель жидкостей, проведенные учеными Университета Пердью и из Чикагского университета, позволили разработать методику получения сверхтонких волокон из материалов проводящих электричество. Были проведены эксперименты по образованию капель в сверхвязких силиконовых гелях, чья вязкость в несколько раз больше, чем у воды. В результате удалось получить сверхтонкий канал, толщиной всего в 100 нанометров. Если образовывать капли из специального вещества, которое полимеризуется на свету, то можно получать из него тончайшие волокна. Этим способом можно будет получать тончайшие сверхминиатюрные проводники электричества, например, из специальных полимеров. Планируется создать проводники с диаметром меньшим, чем длина волны электрона, что позволит значительно снизить тепловыделение и увеличить проводимость, получив некий аналог сверхпроводимости.

Наноматериалы и соответствующие технологии находят применение и в атомной энергетике. Перспективы развития атомной энергетике связаны со снижением удельного потребления природного урана, в основном за счет увеличения глубины «выгорания» ядерного топлива. Для этого необходимо создание крупнокристаллических структур ядерных материалов с контролируемой пористостью, удерживающих продукты деления и препятствующих транспорту осколков деления к оболочке тепловыделяющего элемента и ее внутреннего повреждения. Активация процесса спекания за счет добавок нанометрового размера – одно из направлений создания новых видов уран-плутониевых оксидов и нитридов для ядерной энергетике.

Наиболее эффективный способ обеспечения радиационной стойкости – образование в твердом растворе наноструктурной подрешетки кластеров ближнего упорядочения – ловушек вакансий и интерстиций с периодом 5 – 10 нм, соизмеримым с длиной свободного пробега радиационных точечных дефектов. В отличие от обычной деградациии реакторных материалов, связанной с появлением хрупкости при радиационном воздействии, высокодозное облучение подобных сплавов приводит к повышению их прочности при сохранении вязкости. Они уже используются для особо ответственных элементов: систем управления реакторов АЭС, конструкционных материалов активных зон транспортных реакторов нового поколения. Сейчас обнаруженный эффект исследуется применительно к другим системам и это может положить начало новому направлению радиационного материаловедения – созда-

нию конструкционных материалов, «положительно» реагирующих на фактор радиации.

3.1.3. Оптимизация физико-механических характеристик металлов

Рассмотрим некоторые результаты совместной работы кафедры МВТМ КГЭУ и ООО «Наномет» (г. Йошкар-Ола) по оценке природы «наноэффекта» и некоторых перспективных наноструктурированных электропроводящих материалов, получаемых с использованием окислительно-восстановительных реакций [13-39]. Ранее [19, 20] были рассмотрены особенности многоуровневой структурной организации металлических и полимерных материалов и была показана важнейшая роль электронно-ядерного и наноструктурного уровней на специфику общей структуры и свойств этих важнейших для электро- и теплоэнергетики материалов.

Природа «наноэффекта», определяющего скачок в свойствах материалов, может быть объяснена существованием равновесия химических и физических факторов в частице вещества наноструктурного уровня его организации [13]. При этом специфика химического (электронно-ядерного) микроструктурного уровня организации является важнейшим фактором, так как реальная частица вещества, характеризующаяся понятиями фазы, поверхности и т.д. относится, прежде всего, к химическому соединению, а не к индивидуальному атому – физическому типу вещества.

Получение электропроводящих материалов для энергетики в значительной мере связывается с медью. Главным преимуществом чистой меди является ее малое удельное электрическое сопротивление и высокая тепло- и электропроводность, что позволяет использовать этот материал в качестве экономически выгодных и технически эффективных проводников в энергетике, а основным недостатком – относительно низкая прочность (табл. 1). Последнее можно объяснить относительно невысоким значением энергии связи Cu---Cu (порядка 41 кДж/моль). А высокую электропроводность тем, что, несмотря на относительно невысокое значение средней степени металличности (C_M) связи Cu---Cu (50,67%) [14] (практически равной ковалентности, $C_K = 49,33\%$), характер распределения электронной плотности в межъядерном пространстве между атомными остовами (катионами) меди представляется неравномерным (рис. 1). Можно полагать, что подобный эффект повышенной электропроводности меди связан с достаточно резким понижением электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве в результате роста делокализации ее «максимума» вдоль оси металличности, перпендикулярной оси ковалентности (соединяющей центры ядер)

[15, 16]. Это приводит к понижению энергии связи, соответствующему росту подвижности обобществленных электронов в межъядерном пространстве, то есть затраты энергии при переходе электронов от одного атомного остова Cu к другому в центре гомоядерной связи минимальны, а электропроводность материала максимальна.

Таблица 1

Характеристика связей и свойств металлических гомоядерных соединений меди и железа

| № п/п | Свойства | Ед. измерения | Величина | |
|----------|--------------------------------------|-----------------------|----------|-------|
| | | | железо | медь |
| 1 | Длина связи: | | | |
| | -абсолютная | Å | 2,43 | 2,48 |
| | -относительная* | -- | 1,8 | 1,77 |
| 2 | S_K | % | 46 | 49,3 |
| 3 | S_M | % | 56 | 50,7 |
| 4 | Энергия связи | кДж/моль | 63,35 | 41,7 |
| 5 | Плотность | кг/м ³ | 7874 | 8960 |
| 6 | Теплопроводность | Вт/(м·К) | 80,2 | 401 |
| 7 | Удельное электрическое сопротивление | Ом·м 10 ⁻⁸ | 9,71 | 1,673 |
| 8 | Тип кристаллической решетки | -- | ОЦК | ГЦК |
| 9 | Твердость по Моосу | Нм | 4 | 3 |
| 10 | Температура плавления ($T_{пл}$) | К | 1808 | 1356 |
| 11 | Электроотрицательность | -- | 1,95 | 1,74 |

- Длина связи, приведенная в относительных единицах, определяется как отношение атомных радиусов Ван-дер-Ваальса к металлическому или ковалентному (в зависимости от природы элемента периодической системы (ПС) – металл или не металл). С ростом этой величины связь укорачивается.

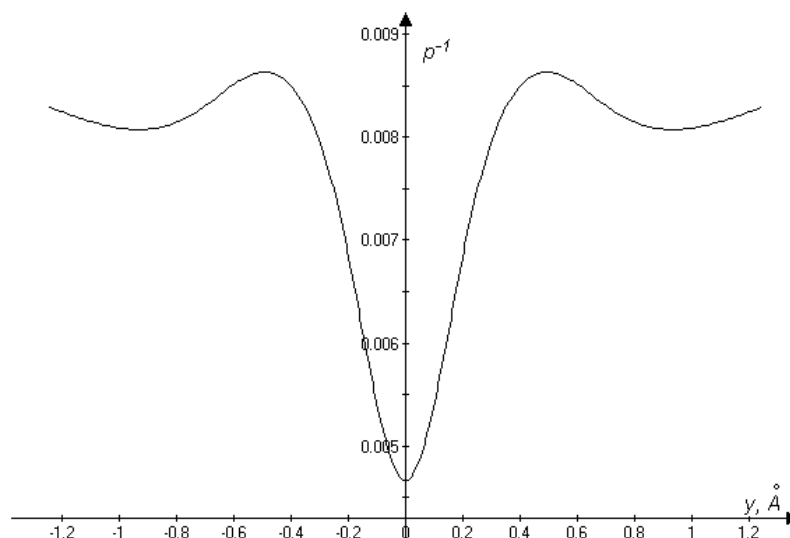


Рис. 1. Распределение электронной плотности в межъядерном пространстве меди

Ранее Сироткиным О.С. и Сироткиным Р.О. [19, 20] было показано, что максимум физико-механических свойств материала или его теоретическая прочность определяется, прежде всего, его тонкой электронно-ядерной или наноструктурой. И, следовательно, изменяя тип химической связи в тонкой структуре металла можно достичь увеличения его прочности, в сочетании с высокой электропроводностью, без изменения его химического элементного состава. При этом особое значение приобретает активация процесса получения модифицированного (легированного) материала путем воздействия на медную матрицу легирующими элементами с дисперсностью частиц на наноуровне, в силу их повышенной реакционной способности.

Традиционные металлургические процессы, включающие операции плавления или высокотемпературного спекания, не могут обеспечить формирование нанодисперсной структуры. Сегодня в мире появились новые энергосберегающие технологии, принципиально отличающиеся от традиционных тем, что технологические процессы формирования фазового состава и структуры этих материалов осуществляются в них при достаточно низких температурах (вдвое меньших температуры плавления металлической матрицы). Это стало возможно за счет использования в этих технологиях окислительно-восстановительных реакций, протекающих при механохимическом взаимодействии между исходными высокодисперсными компонентами. Особенно наглядно преимущества внутреннего окисления-восстановления демонстрируются на примере материалов на основе меди. В данном случае, в качестве основного компонента применяется порошок чистой меди марки

ПМС-1, углерод вводился в виде графита, алюминий – в виде порошка алюминия марки ПП-1, и в качестве окислителя в небольших количествах вводится оксид меди.

Для решения поставленной задачи готовили исходную смесь на основе порошков меди с добавлением около 3 % порошков модифицирующих веществ, типа алюминия, графита и оксида меди. Образующиеся оксиды алюминия, а также углерод, имеют дисперсность порядка 20-60 нанометров. Получаемые в результате механохимической активации гранулы подвергаются отжигу в нейтральной среде с целью полного окисления алюминия и восстановления меди. Отожженные гранулы компактируются в прутки путем экструзии при температуре 600-700°C из холоднопрессованных брикетов.

В результате получаются материалы, существенно отличающиеся повышенной пластичностью, жаропрочностью и электропроводностью. Следует также отметить, что столь существенное увеличение прочности и температуры рекристаллизации при столь малом содержании легирующих компонентов не может быть объяснено на основе классических представлений о дисперсном упрочнении. По всей видимости, в данном случае необходимо применять представления об изменении структуры исследуемого материала на двух уровнях: электронно-ядерного взаимодействия (межъядерная химическая связь) и межфазового взаимодействия за счет появления нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода. На первом уровне происходит появление фаз, резко отличающихся по своей электронно-ядерной химической структуре от чистой меди. Так связь Al-O характеризуется повышенной степенью ковалентности ($C_K = 46,75\%$) и наличием ионной компоненты ($C_{И} = 30,19\%$) при пониженной степени металличности ($C_M = 23,06\%$) по сравнению со связью Cu---Cu. ($C_M = 50,67\%$). В результате, связь Al-O является более короткодействующей (1,75Å) и прочной (438 кДж/моль), чем связь Cu---Cu (соответственно, 2,56Å и 41 кДж/моль), что, несомненно, повышает физико-механические свойства материала. Аналогичный эффект достигается и за счет появления фаз на основе карбидов алюминия и т.д. Дополнительный эффект достигается и за счет второго структурного уровня организации исследуемых материалов при появлении нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода и их влияния на межфазовое взаимодействие в этих системах.

Также следует учитывать при механохимической активации время размола частиц меди, так как в первые десять минут обработки размер гранул меди уменьшается с 100 мкм до 10 мкм (частицы наноуровня), а дальнейшее воздействие в атриторе монотонно увеличивает диаметр гранул меди [17]. Именно более неравномерный характер распределения ρ и обеспечивает не

только большую электропроводность меди, но и одновременно меньшую энергию связи Cu-Cu [18], обеспечивая меньшую твердость этого материала и высокую скорость его размола. Одновременно с этим реакционная способность наночастиц меди должна быть достаточно высокой ввиду большей делокализации обобществленных электронов (ОЭ) в центре связи и соответственно более значительной неуравновешенностью атомных остовов, лежащих на поверхности наночастиц. А это приводит к более резкой агрегации наночастиц меди.

Особый интерес представляет сравнение «наноэффекта» для различных металлов, с целью оценки влияния разницы в их химической природе на нанотехнологии. Известно, что целый ряд физико-химических свойств металлов определяется особенностями их тонкой химической микроструктуры. Это влияние оценивалось нами ранее [14] через степень металличности (C_M) и степень ковалентности (C_K) (%). При этом выяснилось, что несмотря на правильность общего хода изменения этих характеристик при переходе от типичных неметаллов к металлам (C_K падает, а C_M монотонно растет), для ряда свойств эта монотонность внутри групп элементов (*s*-, *p*- и *d*-) часто нарушается. Например, для двух таких важных металлов как железо и медь, значения электропроводности противоречат таким их характеристикам как C_M : у меди она ниже (50,7%) , а у железа выше (56%), в то время как электропроводность меди значительно выше электропроводности железа.

Поэтому особое значение приобретает анализ характера распределения электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве химически связанных элементов. Тем более что ранее максимальная энергия связи C-C была объяснена [21] именно через максимальную равномерность распределения электронной плотности в межъядерном пространстве. То есть у этой связи средняя C_M , полученная нами ранее, характеризуется отсутствием перепадов от максимума к минимуму. В то время как связи слева и справа от этого элемента в периодах Периодической системы (ПС) будут характеризоваться перепадом в распределении электронной плотности, то есть наличием минимума и максимума. Разница между этими значениями определяется через ΔC_M (1).

$$\Delta C_M = C_{M1} - C_{M2} \quad (1)$$

где C_{M1} - максимум, C_{M2} - минимум отклонения (делокализации) ρ .

С помощью метода Хартри-Фока-Рутана (МО ЛКАО) определили характер распределения ρ в межъядерном пространстве меди (рис. 1) и железа (рис. 2).

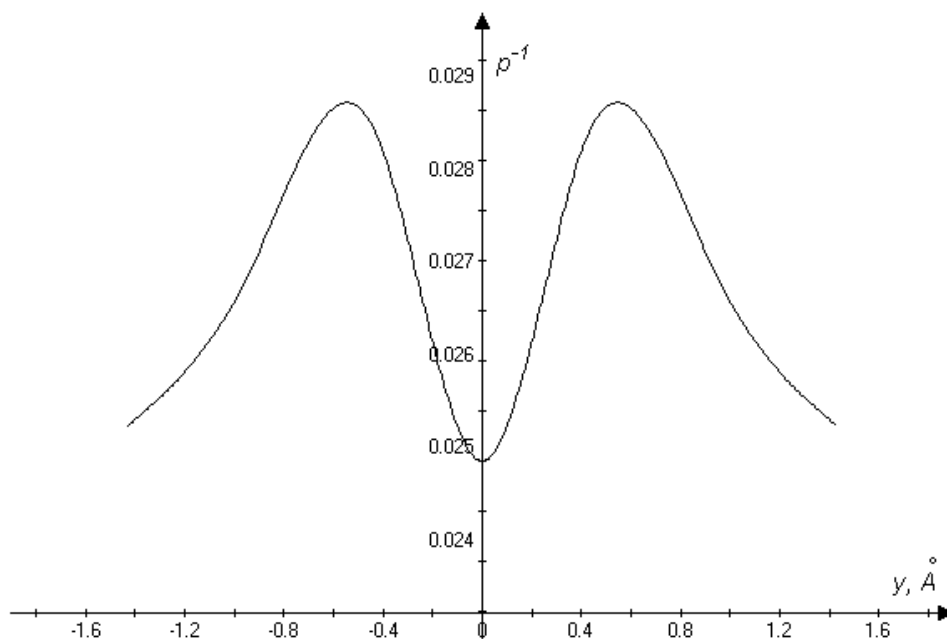


Рис. 2. Распределение электронной плотности в межъядерном пространстве железа (α -Fe)

Из сравнения рисунков 1 и 2 следует, что по абсолютной (средней) величине ρ в железе более делокализована, чем в меди. Отсюда следует, что средняя степень металличности в железе больше чем в меди, а длина связи Fe-Fe является более короткой (см. табл. 1). Поэтому энергия связи Э-Э больше у железа, чем у меди. Этим можно объяснить его превосходство в прочности и температуре плавления (кипения). Электрическое же сопротивление больше у железа, а следовательно, большими значениями электропроводности и теплопроводности обладает медь. Тип кристаллической решетки меди (ГЦК) объясняет ее большую плотность по сравнению с плотностью железа (решетка ОЦК для α -Fe).

Таким образом, противоречие между большим значением S_M и меньшим значением электропроводности у железа по сравнению с медью, можно объяснить не средним значением S_M , а разницей (ΔS_M) связей (1) этих элементов (см. рис. 1 и 2). У меди она равна приблизительно 0,0039, а у железа – 0,0035. То есть именно через большую разницу ΔS_M (характеризующую разницу в равномерности распределения ρ) для меди и можно объяснить превышение электропроводности меди над железом, так как с ростом этой раз-

ницы степень делокализации обобществленных электронов в центре связи у меди будет выше. Данные выводы находят свое подтверждение и в разнице характера распределения электронной плотности в гомосвязях этих элементов, полученных нами расчетами по программе Hyper Chem 7 Evaluation (см. рис. 3 и 4).

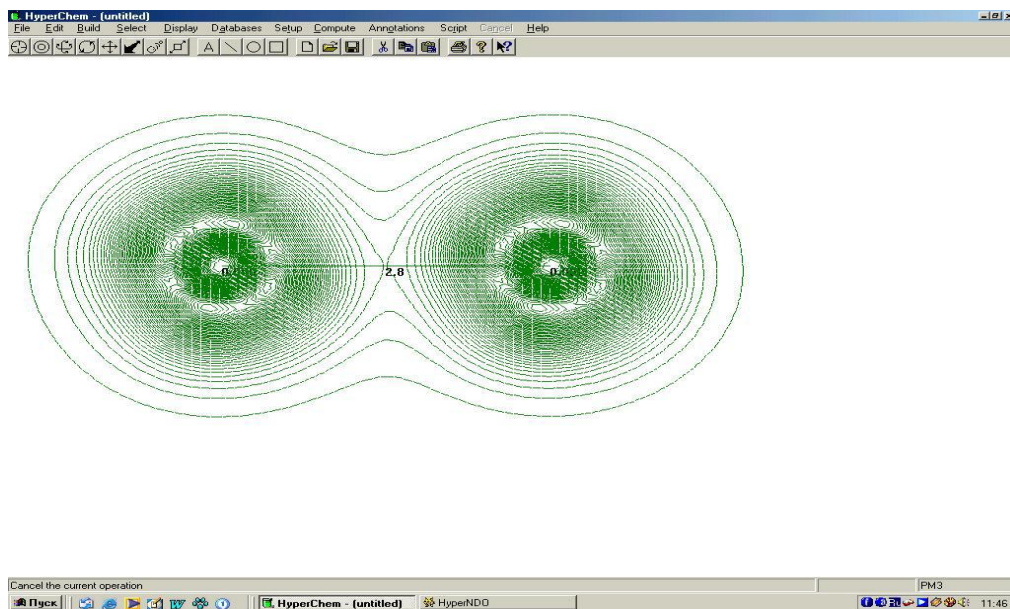


Рис. 3. Распределение электронной плотности в железе

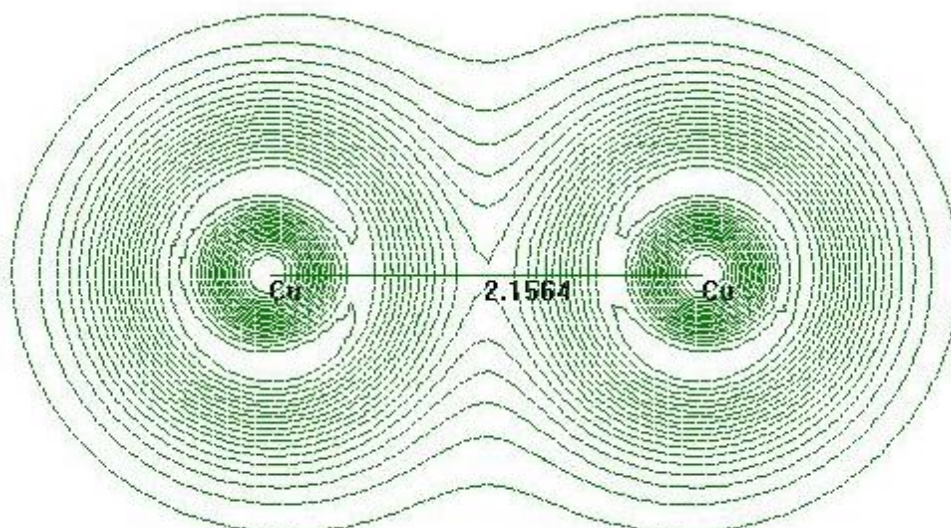


Рис. 4. Распределение электронной плотности в меди

В рамках практического приложения развиваемых подходов к данным системам [17] следует реальная возможность объяснения разницы в меньшем времени размола на атриторе образцов меди, по сравнению с железом, до частиц наноуровня (см. рис. 5). Именно более неравномерный характер распределения ρ и обеспечивает не только большую электропроводность меди, но и одновременно меньшую энергию связи Cu-Cu [17], обеспечивая меньшую твердость этого материала и более высокую скорость его размола. Одновременно с этим реакционная способность наночастиц меди должна быть значительно большей, по сравнению с железом, ввиду большей делокализации обобществленных электронов (ОЭ) в центре связи и, соответственно, более значительной неуравновешенностью атомных остовов, лежащих на поверхности наночастиц. А это приводит к более резкой агрегации наночастиц меди, по сравнению, с железом (см. рис. 5). Причем теперь становятся более очевидными причины, определяющие максимальную прочность связи С-С и ее минимальную реакционную способность по сравнению с типичными металлами и неметаллами. Это объясняется в первую очередь через отсутствие для этой связи разницы в перепаде ρ в межъядерном пространстве, то есть $\Delta C_M = 0$.

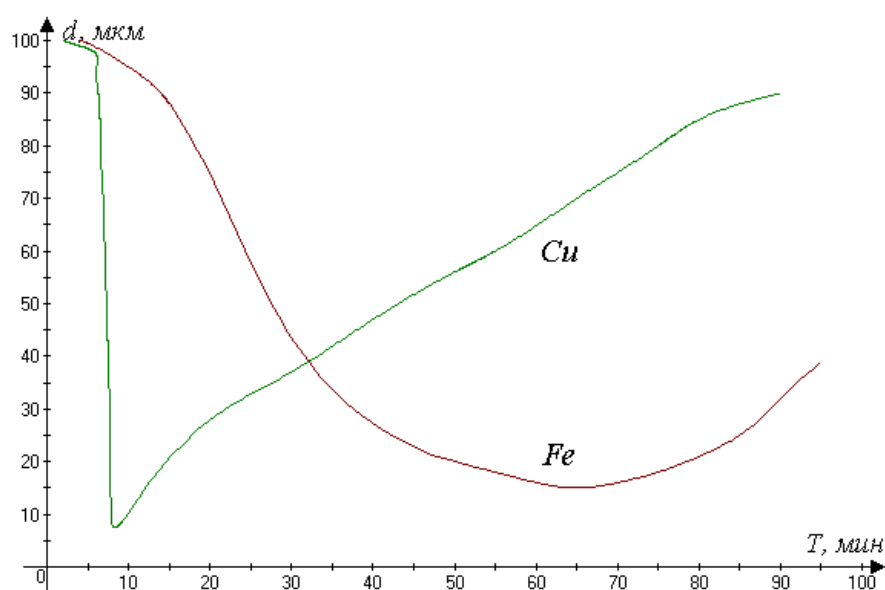


Рис. 5. Характер зависимости величины частиц исследуемых меди и железа от времени размола в аттриторе (Т, мин)

Современный взгляд на строение веществ и материалов предполагает возможность выделения в их многоуровневой структуре *микро-* (электронно-ядерная, молекулярная и наноструктуры), *мезо-* и *макро-* *структурных* уровней [19, 22, 23]. Ранее было показано, что максимум целого ряда физико-механических свойств материала, или его теоретическая прочность, определяется, прежде всего, его тонкой электронно-ядерной (химической) структурой [14, 24-26]. И, следовательно, изменяя тип химической связи в тонкой структуре металла и минимизируя число дефектов на электронно-ядерном уровне можно достичь увеличения его прочности без изменения элементного состава. Однако получение бездефектной электронно-ядерной (химической) структуры, по сравнению с наноструктурой, осуществить на практике значительно сложнее, так как размер элементов (атомных остовов) в этом случае в среднем от одного до трех порядков меньше размеров наночастиц. Кроме того, вследствие меньшей реакционной способности наночастиц в н.у. по сравнению с индивидуальными атомами формирование регулярной бездефектной наноструктуры практически более достижимо. Однако в большинстве случаев (за исключением полимеров, построенных из индивидуальных макромолекул размером 40-80 нм, или компонентов, составляющих целый ряд минералов) получение наноструктурированных материалов требует применения специальных приемов и дополнительных технологических операций или химических превращений в их объеме. При этом реакционная способность наночастиц (фаз) является функцией баланса физического и химического факторов [13, 20], определяя далее порог нанотехнологий [28].

Именно поэтому сегодня особое внимание привлекают технологические процессы, приводящие к наноструктурированию материалов с целью повышения и оптимизации их физико-механических характеристик.

Традиционные металлургические процессы, включающие операции плавления или высокотемпературного спекания, не могут обеспечить формирование нанодисперсной структуры. Сегодня в мире появились новые энергосберегающие технологии, принципиально отличающиеся от традиционных тем, что технологические процессы формирования фазового состава и структуры этих материалов осуществляются в них при достаточно низких температурах (вдвое меньших температуры плавления металлической матрицы). Это стало возможно за счет использования в этих технологиях окисли-

тельно-восстановительных реакций, протекающих при одновременном механохимическом взаимодействии между исходными высокодисперсными компонентами. Например, с использованием размолла порошков в высокоэнергетических шаровых мельницах – атриторах [32, 33]. Особенно наглядно преимущества активированного деформацией внутреннего окисления-восстановления демонстрируются на примере материалов на основе меди. При этом особое практическое значение приобретает активация процесса получения модифицированного (легированного) материала с повышенными эксплуатационными характеристиками путем воздействия на металлическую матрицу легирующими элементами с дисперсностью частиц на наноуровне, в силу их повышенной реакционной способности.

Покажем возможность оценки возможности получения наноструктурированных дисперсно-упрочненных электропроводящих материалов, сочетающих прочность и электропроводность, и выяснение причин, определяющих получение данного результата.

Медь является сегодня важнейшей основой для получения электропроводящих материалов. Главным преимуществом чистой меди является ее высокая электропроводность, а основным недостатком – относительно низкая прочность. Последнее можно объяснить невысоким значением энергии связи Cu---Cu (порядка 41 кДж/моль). А высокая электропроводность объясняется тем, что, несмотря на относительно невысокое значение средней степени металличности (S_M) связи Cu---Cu (50,67%) (практически равной ковалентности, $S_K = 49,33\%$), характер распределения электронной плотности в межъядерном пространстве между атомными остовами (катионами) меди является более неравномерным. При этом наибольшая делокализация обобществленных электронов (ОЭ) наблюдается в середине связи Cu---Cu, в сравнении со связью Fe---Fe, имеющей большую среднюю металличность (56%) [17]. Можно полагать, что подобный эффект повышенной электропроводности меди связан с достаточно резким понижением электронной плотности (ρ) в межъядерном пространстве в результате роста делокализации ее «максимума» вдоль оси металличности, перпендикулярной оси ковалентности (соединяющей центры ядер). Это приводит к понижению энергии связи Cu---Cu и соответствующему росту подвижности обобществленных электронов в межъядерном пространстве [17]. Повышение же прочности медных материалов при максимальном сохранении их электропроводности невозможно без регулирования их структуры на электронно-ядерном (химическом) и наноуровнях с использованием соответствующих химических реакций. Роль химической связи и влияния ее разновидностей на реакционную способность частиц вещества, включая порошки

и т.д., их свойства и технологические процессы формирования материалов и изделий оцениваются по-разному [30, 31]. Так Андриевский [30] в процессах уплотнения при прессовании порошков отводит преобладающую роль дисперсности. В то же время в процессах спекания ведущая роль отводится природе химической связи, хотя здесь же велика и роль дисперсности. Очевидно, что эти же закономерности будут иметь место и при горячем прессовании. Автор работы [30] подчеркивает необходимость дифференцированного подхода к роли природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов и указывает на многоаспектность и важность рассматриваемой проблемы, разрешение которой будет способствовать созданию научных основ современного порошкового материаловедения. Впервые задачи создания единого подхода с точки зрения электронно-ядерной (химической) структуры материалов для описания процессов спекания, горячего и холодного прессования, диффузионно-вязкого течения, рекристаллизации, диффузии сформулированы в работе Самсонова [31]. В этой же работе подчеркивается активизирующая роль повышения дисперсности структуры за счет уменьшения степени локализации на большой поверхности высокодисперсных порошков и интенсификации электронного обмена. Отсюда следует, что появление наночастиц в структуре меди и в других материалах должно влиять на изменения их свойств.

В качестве объекта исследования нами выбраны дисперсно-упрочненные материалы на основе меди ряда марок, рекомендуемые для износостойких токосъемных подвижных контактов (коллекторов) электрических машин, деталей для аппаратов контактной сварки и т.д. [34, 35], свойства которых приведены в табл. 2. В данном случае, в качестве основного компонента применяется порошок чистой меди марки ПМС-1, углерод вводился в виде графита, алюминий – в виде порошка алюминия марки ПП-1, а в качестве окислителя в небольших количествах вводится оксид меди. Для решения поставленной задачи готовили исходную смесь на основе порошков меди с добавлением около 3% порошков модифицирующих веществ, в виде алюминия, графита и оксида меди. Получаемые в результате механохимической активации или реакционного размола (РР) гранулы подвергаются отжигу в нейтральной среде с целью полного окисления алюминия и восстановления меди. Отожженные гранулы компактируются в прутки путем экструзии при температуре 600-700°C из холоднопрессованных брикетов. Материалы, отмеченные (*) перед компактированием не отжигались (табл.2).

В результате получают материалы, существенно отличающиеся повышенной пластичностью, жаропрочностью и электропроводностью.

Таблица 2

Состав и свойства дисперсно-упрочненных материалов

| № | Материал | Исходный состав материала, % | | | | Плотность, г/см ³ | Электропроводность, % | Теплопроводность, Вт/м·К | Предел текучести, Н/мм ² | Относ. удлинение, % | Твердость, HRB (НВ) | Предел прочности, Н/мм ² |
|---|------------|------------------------------|------|-----|------|------------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|
| | | Al | C | CuO | Cu | | | | | | | |
| 1 | CO98М 1 | 0,25 | 0,15 | 1,1 | 98,5 | 8,57 | 88 | 339 | 300 | 18 | 70 | 400 |
| 2 | CO99 | 0,4 | 0,2 | 2,1 | 97,3 | 8,56 | 85 | 326 | 320 | 15 | 72 | 460 |
| 3 | CO98 | 0,5 | 0,25 | 2,8 | 96,5 | 8,55 | 84 | 319 | 340 | 12 | 74 | 500 |
| 4 | CO98М | 0,6 | 0,3 | 3,2 | 95,9 | 8,55 | 79 | 308 | 350 | 10 | 79 | 540 |
| 5 | CO70* | 0,5 | 0,25 | --- | 99,3 | 8,50 | 45 | --- | --- | 6 | 79 | 590 |
| 6 | CO94* | 3,0 | 0,9 | --- | 96,1 | 8,10 | 30 | 65 | --- | 2 | (210) | 770 |
| 7 | Медь | --- | --- | --- | 100 | 8,92 | 100 | 401 | 70 | 47 | 21 | --- |

Из данной таблицы следует, что в первых 4-х материалах в зависимости от состава с уменьшением содержания меди (ПМС-1) и увеличением содержания в исходной смеси оксида меди (CuO), графита (ГК-3) и порошкового алюминия (ПП-1) монотонно падают их плотность, электропроводность и теплопроводность, а также *относительное удлинение*. При этом параллельно растет твердость, предел текучести и предел прочности. Исходя из общей зависимости влияния химической связи на эти свойства [14, 19, 29], можно предположить, что в данном ряду материалов растет относительный вклад ковалентной компоненты (C_K) и уменьшается вклад в структуру и свойства фаз материала металлической (C_M) связи, что основывается, прежде всего, на монотонном росте содержания неметаллических фаз (углерода и оксида меди) и уменьшении доли самой меди. При этом особо стоит отметить, что составы CO70 и CO94, не содержащие в исходной смеси оксид меди (CuO), обладают более низкой электропроводностью и плотностью.

Из всех вышерассмотренных объектов табл. 3 материал CO98 обладает наиболее удачным сочетанием физических (электропроводность) и механических (твердость, предел прочности и т.д.) свойств.

Таблица 3

Исходный и конечный состав материалов СО70 и СО98

| Компоненты | | Материал СО70 | Материал СО98 |
|---------------------------------|--------------------------|---------------|---------------|
| I. Исходный состав, % | | | |
| 1.1 | Графит ГК-3 | 0,25 | 0,25 |
| 1.2 | Порошок алюминия ПП-1 | 0,5 | 0,5 |
| 1.3 | Порошок оксида (II) меди | --- | 2,64 |
| 1.4 | Порошок меди ПМС-1 | остальное | остальное |
| | ИТОГО | 100 | 100 |
| II. Конечный состав в прутке, % | | | |
| 2.1 | Углерод | 0,05-0,1 | 0,05-0,1 |
| 2.2 | Алюминий | 0,5 | 0,5 |
| 2.3 | Кислород | 0,2 | 0,44 |
| 2.4 | Медь | остальное | остальное |
| | ИТОГО | 100 | 100 |

Эти свойства можно объяснить тем, что с появлением в исходном составе СО98 оксида меди, являющегося окислителем, в отличие от состава СО70 (табл. 3), увеличивается доля чистой меди до 98,68% (табл. 4) и доля кислорода (0,44%) в конечном материале (табл. 3). А это можно связать (табл. 4) с превращением металлического алюминия (0,5%) в его оксид (0,95%). В обоих случаях присутствуют дисперсные фазы Al_2O_3 , углерод, CuO . Состав 1 – матрица содержит растворенный алюминий $\sim 0,2 \div 0,3$ %. Состав 2 – матрица – чистая медь.

Таблица 4

Фазовый состав материала СО98 на стадиях его получения

| Фазы | Содержание фаз, % масс. | | |
|------|-------------------------|---------------------------------|--------------|
| | Исходная рецептура | После реакционного размола (PP) | После отжига |
| Cu | 96,45 | 95,88 | 98,68 |
| CuO | 2,8 | 3,24 | 0,25 |

| | | | |
|--|------|------|------|
| Al (своб.) | 0,5 | --- | --- |
| Al (в тв. растворе) | --- | 0,3 | 0,04 |
| γ -Al ₂ O ₃ | --- | 0,38 | 0,95 |
| C | 0,25 | 0,20 | 0,08 |
| Итого | 100 | 100 | 100 |

Из данных табл. 4 следует, что процесс превращения исходных неорганических веществ в конечный материал протекает в две стадии по реакциям окисления – восстановления, где в качестве окислителя выступает CuO, а восстановителя Al. Технологическая схема для получения материала CO70: механохимическая активация (реакционный размол) – холодное прессование – нагрев – горячая экструзия. Технологическая схема получения материала CO98: механохимическая активация (реакционный размол) – отжиг гранул – холодное прессование – нагрев – горячая экструзия.

Ответ же на вопрос, каким образом изменение состава материала, начиная с чистой меди и CO70 до CO98 обеспечивает последнему (см. табл. 2-4) наиболее хорошее сочетание прочностных и электропроводящих характеристик, возможен лишь при исследовании его структуры.

Для структурного анализа двух материалов (табл. 3) были изготовлены образцы, полированная поверхность которых протравливалась 7% раствором азотной кислоты. А далее с аншлифов этих образцов на электронном микроскопе РЭМ-100У были получены фотографии исследуемых структур. Кратность увеличения варьировалось в диапазоне от 250 до 6000.

Анализ полученных фотоизображений показал, что в основном структура по месту распила исследуемых материалов, а значит и по всему объему образцов CO70 (рис. 6) и CO98 (рис. 7), – однородная, субмикроструктурная. Математическими расчетами определили, что размер этих зерен фаз составляет в среднем $10^{-6} \div 10^{-8}$ м. Исходя из того, что обычно нанодиапазон варьируется в интервале $10^{-9} \div 10^{-7}$ (10^{-6} [19, 23]) м, значения размеров частиц в структуре исследуемых материалов попадают в данный интервал. А следовательно, можно предположить, что эффект резкого увеличения их механических свойств, по сравнению с материалами, полученными по традиционной технологии, можно отнести к появлению в них эффекта наноструктурирования. Однако при этом данные электронной микроскопии по этим двум образцам (CO70 и CO98) свидетельствуют, что дисперсность наночастиц второго выше, чем первого (рис. 6, 7) и составляет соответственно $2,35 \cdot 10^{-7}$ м и $7,67 \cdot 10^{-7}$ м. Этим можно объяснить повышенную температуру рекристаллизации и электропроводность материала CO98 по сравнению с CO70 (см. табл. 2). Исследования, проведенные при увеличении в 50000 раз с применением

просвечивающей электронной микроскопии на тонкой фольге, показали (рис. 8), что размер зерна медной матрицы составляет 150-300 нм, а по границам зерен матрицы расположены наноразмерные (30-60 нм) выделения фазы γ - Al_2O_3 . Именно наличием более высокодисперсных наночастиц γ - Al_2O_3 и углерода можно объяснить наличие у него сочетания комплекса таких положительных свойств как высокая электропроводность, твердость, предел прочности и износостойкость по сравнению с чистой медью или с составом СО70. А это позволяет расширить область использования материалов на основе меди, в том числе в качестве износостойких токосъемных подвижных контактов (коллекторов) электрических машин, деталей для аппаратов контактной сварки и т.д. [34, 35, 39].

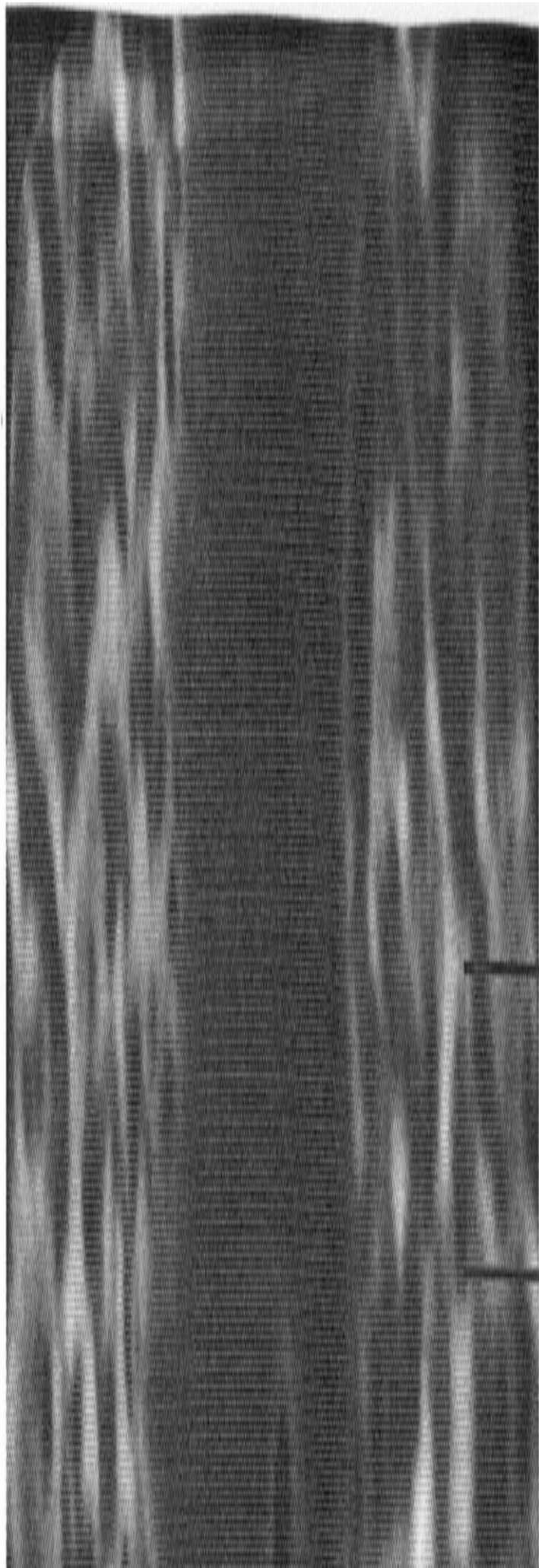


Рис. 6. Образец СО70. Увеличение 5000
1нм = 10^{-9} м. Диапазон наночастиц от 10^{-7} м до 10^{-9} м

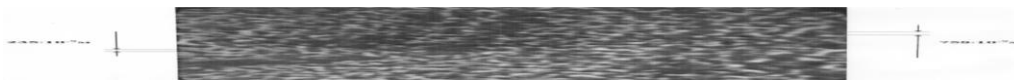


Рис. 7 Образец СО98. Увеличение 5000
1нм = 10^{-9} м. Диапазон наночастиц от 10^{-7} м до 10^{-9} м

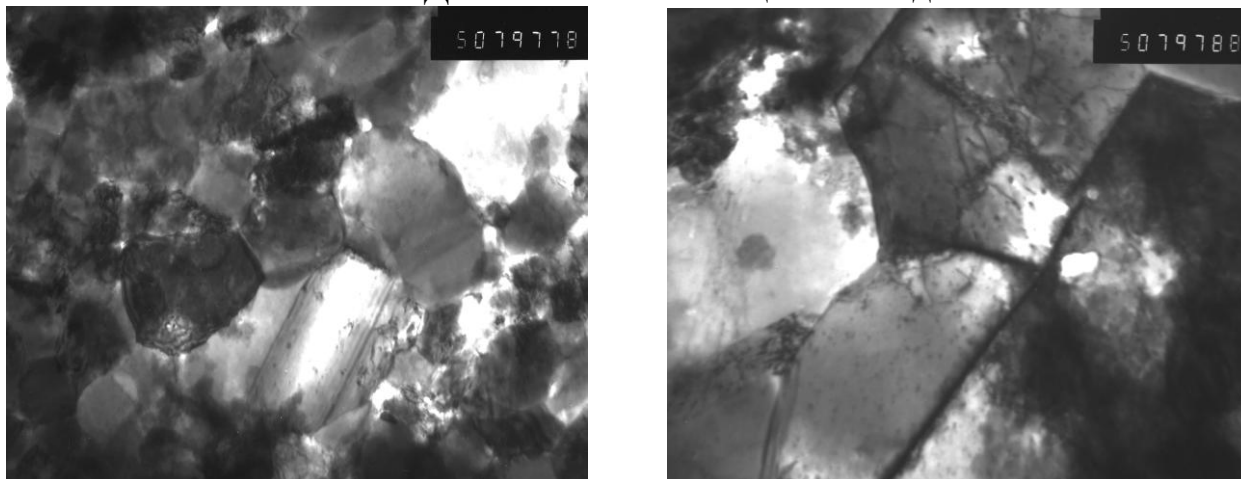


Рис. 8. Типичная структура материала СО 98. Увеличение 50000

Поверхность образцов СО98 и СО70 была изучена также с помощью сканирующей зондовой микроскопии (метод атомно-силовой микроскопии). Атомно-силовой микроскоп зондирует поверхность образца тонкой иглой, длина которой составляет, как правило, несколько микрометров, а диаметр острия менее 10 нанометров, после чего результаты сканирования через вычислительное устройство преобразуются в трехмерное графическое изображение исследуемого рельефа поверхности [36].



Рис. 9. Графическое изображение поверхности материала СО70

В процессе сканирования иглой поверхности образцов получили изображения (рис. 9 и рис. 10), измеряемые в микрометрах. При этом 1 нанометр соответствует 0,001 микрометра. Анализируя изображения рис. 9 и рис. 10 можно сделать вывод, что образцы СО98 и СО70 наноструктурированные. А образец СО98 обладает более мелким зерном в сравнении с образцом СО70.

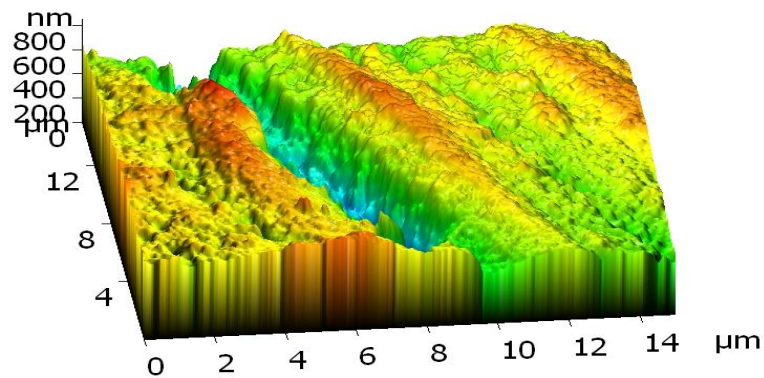


Рис. 10. Графическое изображение поверхности материала SO98

Особо следует отметить, что помимо существенного увеличения прочности, наноструктурированные материалы характеризуются почти двухкратным увеличением температуры рекристаллизации. При столь малом содержании легирующих компонентов в исследуемых материалах этот эффект не может быть объяснен на основе классических представлений о дисперсном упрочнении. По всей видимости, в данном случае необходимо использовать представления об изменении структуры исследуемого материала на двух уровнях [19, 23]: электронно-ядерного взаимодействия (межъядерная химическая связь) и межфазового взаимодействия за счет появления нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода. На первом уровне происходит появление фаз, резко отличающихся по своей электронно-ядерной химической структуре от чистой меди. Так связь Al-O характеризуется повышенной степенью ковалентности ($C_K = 46,75\%$) и наличием ионной компоненты ($C_I = 30,19\%$) при пониженной степени металличности ($C_M = 23,06\%$) по сравнению со связью Cu---Cu ($C_M = 50,67\%$), связь Al-O является более короткодействующей ($1,75 \text{ \AA}$) и более прочной (438 кДж/моль), чем связь Cu---Cu (соответственно, $2,56 \text{ \AA}$ и 41 кДж/моль), что, несомненно, повышает физико-механические свойства материала. Этот эффект может усилиться и за счет появления фаз на основе карбидов алюминия, углерода и т.д. Дополнительный эффект упрочнения достигается и за счет второго структурного уровня организации исследуемых материалов при появлении нанодисперсных включений оксида алюминия и углерода и их влияния на межфазовое взаимодействие в этих системах. Он связан с тем, что частицы наноразмерного уровня обладают наивысшей удельной поверхностью (удельная площадь $S_{\text{вд}} = 6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, $S_{\text{вд}}$ - отношение площади поверхности к объему наночастицы) [37] и реакционной способностью, так как природа этих фаз характеризуется промежуточным физико-химическим состоянием, когда достигается «критический параметр нанотехнологии» [20, 28, 38]. Смысл данного промежуточного физико-химического состояния наночастицы заключается в опре-

деленном равновесном соотношении атомных остовов, лежащих на ее поверхности (то есть, частично освобожденных от химической связи, или «офизиченных», так как в пределе ниже 1 нм частица переходит из разряда фазы в разряд физических частиц в виде индивидуальных атомов) и внутри (100% химически связанных) [13, 20]. А далее эти наночастицы даже при небольшом их содержании в материале, ввиду своей повышенной реакционной способности, играют роль упрочняющего связующего более крупных частиц структуры (зерна, субзерна и т.д.). При этом можно прогнозировать достижение еще большего роста прочностных характеристик материала пропорционально росту содержания в нем фаз наноструктурного уровня. Таким образом, ответ на причины улучшения прочностных характеристик исследуемых материалов следует искать во вкладе двух факторов: в изменении типа электронно-ядерной микроструктуры (химической связи) фаз, составляющих материал, и появлении дополнительного наноструктурного уровня их организации.

Литература

1. Информационно-аналитическая система продвижения образовательных продуктов, <http://nano.fcior.edu.ru>
2. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. – М.: МИФИ. – 2008. – 104 с.
3. Антоненко С.В. Технология наноструктур: Учебное пособие. – М.: МИФИ. – 2008. – 116 с.
4. Физическая энциклопедия. В 5 томах. – М.: Большая Российская энциклопедия. – 1988-1998 гг.
5. Технология тонких пленок: Справочник в двух томах / Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. – М.: Сов. радио. – 1977. – 664 с. и 770 с.
6. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 1 С. 3-18.
7. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. – М.: Техносфера. – 2003. – 336 с.
8. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – С. 945-972.
9. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. – М.: Наука. – 1987. – 263 с.
10. Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Руеда Ф. Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники. – М.: Техносфера. – 2007. – 368 с.

11. Менушенков А.П., Неволин В.Н.. Лазерная технология. Часть I. – М.: МИФИ. – 1992. – 160 с.

12. Черноплеков Н.А. Состояние работ по сильноточной прикладной сверхпроводимости // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 6. – С. 716-722.

13. Сироткин О.С. О балансе химических и физических факторов в природе и структуре наночастиц вещества как основы возникновения «нано-эффекта» в технологии и свойствах материалов. Сб. статей Всероссийского совещания заведующих кафедрами материаловедения и ТКМ, Зерноград: АЧГАА. – 2008. – С.74-84.

14. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Иванова С.Н., Шибает П.Б., Калашников А.В., Трубачева А.М. Влияние изменения характера связи элементов электронно-ядерной структуры металлических и неметаллических материалов на основе гомоядерных соединений на их некоторые физические и деформационные свойства // Технология металлов. № 3. 2007. С. 32-37.

15. Сироткин Р.О., Калашников А.В., Сироткин О.С. Квантово-механическая оценка характера распределения электронной плотности гомоядерных связей различных модификаций железа и полиморфных форм углерода // Технология металлов. – № 4. – 2008. – С. 29-35.

16. Сироткин О.С., Калашников А.В. Специфика электронной плотности гомоядерных связей элементов, образующих металлы и неметаллы // Вестник Казанского технол. ун-та. 2010. – №7. – С.35-44.

17. Сироткин О.С., Калашников А.В., Довыденков В.А., Шибает П.Б. Особенности тонкой электронно-ядерной структуры и свойства меди и железа. Сборник трудов 2 межд. н/п семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков». – Йошкар-Ола. – 2008. – С. 115-118.

18. Довыденков В.А., Сироткин О.С. О формировании нанодисперсных структур с применением процессов низкотемпературного внутреннего окисления-восстановления механоактивированных композиций / Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики «АНТЭ-07». – 2007. – Т. 1. – С. 123-125.

19. Сироткин, Р. О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав – тип связи – структура – свойства» в полимерах и металлах) / Р. О. Сироткин. – Казань: КГЭУ. – 2007. – 240 с.

20. Сироткин, О.С. Фундаментальные основы специфики природы и свойств наноструктурного уровня организации вещества / О. С. Сироткин // Нанотехнология. Экология. Производство. – 2011. – №5 (12). – С. 102-107.

21. Сироткин О.С., Сироткин Р.О., Шибает П.Б. Влияние соотношения компонентов гомоядерных и гетероядерных связей на энергии химического и межмолекулярного взаимодействия. Свойства низко- и высокомолекулярных веществ и материалов на их основе // *Материаловедение и металлургия*. – 2006. – Т. 57. – С. 101-108.
22. Тушинский Л.И. Структурная теория конструктивной прочности материалов. – Новосибирск: НГТУ. – 2004. – 400 с.
23. Сироткин О.С. Теоретические основы общего материаловедения: учеб. пособие. – Казань: КГЭУ. – 2007. – 348 с.
24. Арзамасов Б.Н. *Материаловедение*. – М.: Машиностроение, 2002. – 648 с.
25. Лахтин Ю.М., Леонтьева Б.Н. *Материаловедение*. – М.: Машиностроение. – 1990. – 528 с.
26. Сироткин. О.С., Сироткин Р.О., Иванова С.Н., Трубачева А.М. Анализ соотношения компонент гомоядерной химической связи элементов Периодической системы и разделение соединений на их основе на металлы и неметаллы // *Технология металлов*. – 2007. – № 2. – С. 32–37.
27. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. О роли балансе химических и физических факторов в наноматериалах и нанотехнологиях // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №9. –С. 26-34.
28. Волков Г. М. Классификационные критерии нанотехнологии материалов // *Всероссийское совещание материаловедов России: сб. научн. трудов*. – Ульяновск: Ул.ГТУ. – 2006. – С.10-14.
29. Сироткин О.С., Калашников А.В., Довыденков В.А., Шибает П.Б. Особенности тонкой электронно-ядерной структуры и свойства меди и железа // *Сб. тр. 2 межд. науч.-пр. семинара «Новые материалы и изделия из металлических порошков»*. – Йошкар-Ола. – 2008. – С. 115-118.
30. Андриевский, Р. А. Роль природы химической связи и дисперсности в формировании порошковых материалов // *Порошковая металлургия*. – 1998. – №8. – С. 40-47.
31. Самсонов, Г. В. Электронная теория спекания // *Сб.: Теория и технология спекания*. – Киев: Наукова думка. – 1974. – С. 10-32.
32. Довыденков В.А., Ярмольк М.В., Андреева Н.В. Исследование процессов получения тонких порошков железа путем размолла в атриторе и его формуемости инъекционным методом // *Технологии получения и применения порошковых и композиционных функциональных материалов: материалы докладов науч.-техн. конф. Ростов-на-Дону 16-18 сентября 2003 г.* – Ростов-на-Дону. – 2003. – С. 88-89.

33. Довыденков В.А., Ярмольк М.В. Гранулирование композиций на основе меди при реакционном размоле в аттриторе // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. – №3. – С. 18-22.

34. Шалунов Е.П., Довыденков В.А. Высокоресурсные электроды контактной сварки из медных композиционных материалов с нанодисперсными упрочняющими фазами // Электрические контакты и электроды: тр. Института проблем материаловедения АН Украины. – Киев. – 2004. – С. 190-201.

35. Довыденков В.А., Шалунов Е.П. Применение нанодисперсно-упрочненных композиционных материалов для изготовления направляющих втулок и седел клапанов бензиновых и дизельных двигателей // Порошковая металлургия в автотракторном машиностроении. Сварка и резка металлов: материалы, технология и оборудование для нанесения функциональных защитных покрытий: материалы докладов науч.-техн. конф. Минск 28-30 марта 2007 г. – Минск, 2007. – С. 83-84.

36. Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики. – СПб: СРБЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – 81 с.

37. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия. – 1976. – 512 с.

38. Волков, Г. М. Объемные наноматериалы. – М.: Кнорус. – 2011. – 168 с.

39. Сироткин О.С., Калашников А.В., Довыденков В.А., Сироткин Р.О., Шибяев П.Б. Электронно-ядерный и наноструктурный уровни организации неорганических металлических веществ как современная фундаментальная основа совершенствования технологий придания им новых заданных свойств // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 7. – С. 15-20.