

**В**існик українського  
матеріалознавчого  
товариства



Випуск перший

Київ  
2008

УКРАЇНСЬКЕ МАТЕРІАЛОЗНАВЧЕ ТОВАРИСТВО

---

## “Вісник” УМТ

---

**1 (1) 2008**  
**БЕРЕЗЕНЬ КИЇВ**

**Науково-технічний**  
**журнал**  
**Заснований в 2008 році**

Головний редактор  
*В.В. Скороход*

Заст. головного редактора  
*Л.І. Чернишев*

**Редакційна колегія:**

Анашичук Л.І., Білан І.І., Василь'єв О.Д., Григор'єв О.М., Гриньов Б.В.,  
Зінченко В.Ф., Константинова Т.Є., Косторнов А.Г., Лобода П.І., Новіков В.В.,  
Петровський В.Я., Покропивний В.В., Рагуля А.В., Рябічева Л.А., Санін А.Ф.,  
Старчак В.Г., Фірстов С.О.

Свідectво про державну реєстрацію друкованого засобу  
інформації — серія КВ № 12060-93ТР від 04 грудня 2006 р.

**Адреса редакції:**

вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна  
Українське матеріалознавче товариство  
Тел./факс: (044) 424-20-73  
E-mail: [chern@ipms.kiev.ua](mailto:chern@ipms.kiev.ua), [umrs2004@ukr.net](mailto:umrs2004@ukr.net)  
Web site: [www.umrs.kiev.ua](http://www.umrs.kiev.ua)

**Засновник:**

Українське матеріалознавче товариство

## Зміст

|                                                                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Привітання Президента УМТ.....                                                                                                                                              | 5   |
| Привітання Секретаря FEMS .....                                                                                                                                             | 7   |
| Привітання Виконавчого директора УМТ.....                                                                                                                                   | 9   |
| <b>I. Діяльність УМТ</b>                                                                                                                                                    |     |
| Статут УМТ .....                                                                                                                                                            | 10  |
| Керівні органи УМТ .....                                                                                                                                                    | 16  |
| Регіональні осередки .....                                                                                                                                                  | 19  |
| Коротка інформація про діяльність УМТ в 2004—2007 рр. ....                                                                                                                  | 21  |
| <b>II. Прогнозні матеріали розвитку матеріалознавства</b>                                                                                                                   |     |
| Прогноз розвитку матеріалознавства в Україні (за зведеним прогнозом) .....                                                                                                  | 23  |
| <i>Рагуля А.В.</i> (Київ) Как обустроить развитие нанонаук и нанотехнологий в Украине на перспективу до 2020 г. ....                                                        | 29  |
| <i>Левина Д.А., Чернышев Л.И.</i> (Київ) Новые подходы в европейском материаловедении .....                                                                                 | 37  |
| <b>III. Фундаментальні проблеми матеріалознавства</b>                                                                                                                       |     |
| <i>Покропивний В.В., Скороход В.В.</i> (Київ) Перспективы наноматериаловедения .....                                                                                        | 55  |
| <i>Новиков В.В.</i> (Одесса) Физические свойства композитов с хаотической структурой .....                                                                                  | 71  |
| <b>IV. Результати впровадження наукових досліджень</b>                                                                                                                      |     |
| <i>Рябичева Л.А.</i> (Луганск) Совершенствование порошковых технологий для практической реализации .....                                                                    | 97  |
| <i>Рыжиков В.Д., Гринев Б.В., Ополонин А.Д., Лисецкая Е.К., Галкин С.Н.</i> (Харьков) Кристаллы сцинтилляторов АПВІ и детекторы на их основе для цифровой радиографии ..... | 106 |
| <i>Старчак В.Г., Олексієнко С.О., Іваненко К.М., Цибуля С.Д.</i> (Чернігів) Небезпека впливу неметалевих включень на водневу деградацію сталі .....                         | 122 |

## Content

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Greetings of UMRS President .....                                                                                                                                               | 5   |
| Greetings of FEMS Secretary .....                                                                                                                                               | 7   |
| Greetings of UMRS Chief Executive .....                                                                                                                                         | 9   |
| <b>I. UMRS Activity</b>                                                                                                                                                         |     |
| UMRS Statute .....                                                                                                                                                              | 10  |
| UMRS Leading Team .....                                                                                                                                                         | 16  |
| Regional Departments .....                                                                                                                                                      | 19  |
| Short information about UMRS Activity in 2004–2007 .....                                                                                                                        | 21  |
| <b>II. Prediction of Materials Science development</b>                                                                                                                          |     |
| Prediction of Materials Science Evolution in Ukraine (according to integrated prediction) .....                                                                                 | 23  |
| <i>Ragulya A.V.</i> (Kyiv) How to Organize the Nanoscience and Nanotechnology Development up to 2020 .....                                                                      | 29  |
| <i>Levina D.A., Chernyshev L.I.</i> (Kyiv) New Approaches in European Materials Science .....                                                                                   | 37  |
| <b>III. Fundamental Materials Science Problems</b>                                                                                                                              |     |
| <i>Pokropivnii V.V., Skorokhod V.V.</i> (Kyiv) Nanomaterials Science Perspectives .....                                                                                         | 55  |
| <i>Novikov V.V.</i> (Odesa) Physical Properties of the Composites with Chaotic Structure .....                                                                                  | 71  |
| <b>IV. The results of Scientific Investigation Realization</b>                                                                                                                  |     |
| <i>Ryabicheva L.A.</i> (Lugans'k) The Development of Powder Metallurgy Technologies for Practical Realization .....                                                             | 97  |
| <i>Ryzhykov V.D., Grinyov B.V., Opolonin A.D., Lisetskaya E.K., Galkin S.N.</i> (Kharkiv) AIBVI Scintillator Crystals and Detectors on their base for Digital Radiography ..... | 106 |
| <i>Starchak V.G., Oleksienko S.A., Ivanenko K.M., Tsybulya S.D.</i> (Chernigiv) Risk of Nonmetallics Influence upon Steel Hydrogen Degradation .....                            | 122 |



## **Українське матеріалознавче товариство**



### **Шановні колеги!**

Дозвольте мені привітати українських матеріалознавців з непересічною подією – появою у Українського матеріалознавчого товариства власного друкованого видання, яке покликане зіграти важливу роль у подальшій консолідації матеріалознавців, різних за фахом і місцем роботи, у всіх регіонах України. Необхідність такої консолідації випливає з того, що, на жаль, надмірна диференціація матеріалознавчих спеціальностей у вузах і в кваліфікаційній системі вже давно призвела до повного відриву один від одного колективів науково-технічних спеціалістів, що працюють, і досить плідно, кожний у своїй галузі – металознавців від керамістів, і тих, і других – від полімерщиків, не кажучи вже про спеціалістів у галузі будівельних матеріалів або технічних тканин. Ця взаємна ізоляція є досить істотним негативним фактором, який не тільки стримує прогрес у створенні так званих гібридних композиційних матеріалів, важливих для сучасної техніки, але і значно звужує арсенал наукових ідей у кожній окремій галузі матеріалознавства. Насправді матеріалознавство слід вважати єдиною загальною науково-технічною дисципліною, всі галузі якої спираються на одні і ті самі природничі науки і мають спільну методологію.

Люди з давніх часів звикли жити в світі матеріалів, найчастіше не замислюючись над їх походженням. Вироби з металу, скла, кераміки, полімерів використовуються в побуті щоденно за їх призначенням, при цьому більшості людей байдуже до того, чому скло прозоре, метал блискучий і може деформуватися, кераміка крихка, а полімер боїться вогню. Вони просто це знають з їхнього досвіду. Але насправді за кожним найпростішим з першого погляду матеріалом та виробом з нього стоїть багатовіковий досвід майстрів-технологів, які важким шляхом безкінечних проб і помилок дійшли до вміння виробляти не тільки корисні побутові речі, але і надміцний булат, і чарівну порцеляну, і бездоганний папір, у тому числі для паперових грошей, і багато чого іншого. Як не парадоксально, у середні віки була спроба створити науку, яка б стала фундаментом знань для багатьох матеріалостворюючих ремесел. Це була алхімія, та вона, на жаль, базувалась на хибній методології, хоч

сміливо ставила фактично матеріалознавчі проблеми, які стали зрозумілими і реальними тільки зараз.

Бурхлива індустріалізація і особливо наступна науково-технічна революція виявили нагальну потребу в нових матеріалах із досить складними функціями як для нових галузей машинобудування, так і для створюваної інформаційно-комунікаційної індустрії. Вирішувати ці проблеми виключно емпіричним шляхом було б надто довго, а часом і взагалі неможливо. Тому вже в середині XX століття сформувалась як самостійна наукова галузь наука про матеріали, або матеріалознавство, про яке мова йшла вище.

В XXI столітті перед матеріалознавством повстали нові грандіозні завдання, пов'язані як з нестримним розвитком інформаційних та комунікаційних технологій, так і з величезним попитом на матеріали біомедичного призначення. При цьому виникла і здобула визнання нова загальна ідея алгоритму створення матеріалів з будь-якою наперед заданою функцією, якщо керуватися принципами нанотехнології, тобто побудови матеріалу, виходячи з певних нанорозмірних структурних елементів, об'єднаних у складну впорядковану багаторівневу систему. До речі, саме нано-матеріалознавство і нанотехнології методологічно об'єднують спеціалістів усіх нині окремих напрямів проектування, розробки і технологічного втілення нових матеріалів з новими функціональними можливостями.

Одним із найважливіших завдань нашого матеріалознавчого товариства як безприбуткової громадської організації я вважаю постійну роботу, спрямовану на підвищення суспільного престижу науки про матеріали та залучення до вищої освіти у цій галузі найбільш талановитої молоді, яка зараз віддає перевагу комп'ютерним або близьким до них наукам.

Плекаю надію, що поява нашого друкованого видання зіграє певну позитивну роль у вирішенні цієї найважливішої проблеми.

Президент Українського матеріалознавчого товариства

академік НАН України

В.В.Скороход



From: The Federation of European Materials Societies  
c/o The Institute of Materials, Minerals & Mining  
1, Carlton House Terrace  
London SW1Y 5DB  
United Kingdom

Tel: +44 20 7451 7336  
Fax: +44 20 7839 2289  
e-mail: paul.mcintyre@iom3.org

To: Leadership of the Ukrainian Materials Research Society

12 August 2007



I am delighted to learn that U-MRS has completed the preparation of the first issue of "Proceedings of U-MRS". It is always a landmark event in the evolution of a new society when its first volume of proceedings is published and it is most impressive that your society has made this achievement during only its third year following registration.

My colleagues and I in the Federation of European Materials Societies have admired the progress that U-MRS has made since becoming the newest FEMS Member Societies early last year. Of particular interest was your role in organising MEE-2006, the International Conference on Materials and Coatings for Extreme Performance that took place in Big Yalta last September. Already you are deeply involved in the organisation of the International Conference, "HighMatTech 2007", which promises to be another very successful event. We are proud to have U-MRS as a FEMS Member Society and are planning to include an article about your society and its activities in a forthcoming issue of "FEMS News".

It gives me much pleasure to convey congratulations from FEMS to all readers of the "Proceedings of U-MRS".

Yours sincerely,

Dr Paul McIntyre  
FEMS Secretary

Керівництву Українського  
матеріалознавчого товари-  
ства (U-MRS)

12 серпня 2007 р.

Я відчуваю задоволення від того, що U-MRS закінчило підго-  
товку першого випуску “Праць U-MRS”. Це є завжди ґрунтовною  
подією в розвитку товариства, коли публікується перший том праць,  
і найбільш вразливим є те, що ваше товариство зробило це досяг-  
нення вже на третьому році після відповідної реєстрації.

Мої колеги та я у Федерації Європейських матеріалознавчих  
товариств (далі — FEMS) захоплені прогресом, який зробило U-MRS  
як новітній член FEMS з минулого року. Найбільший інтерес являє  
ваша роль в організації Міжнародної конференції з матеріалів та по-  
криттів для екстремальних умов MEE-2006 у Великій Ялті у мину-  
лому вересні. Ви також глибоко залучені і в організацію Міжнарод-  
ної конференції HighMatTech-2007, яка обіцяє стати іншою дуже  
успішною подією. Ми пишаємось U-MRS як членом FEMS і планує-  
мо включити статтю про ваше товариство в майбутній випуск новин  
FEMS (FEMS News).

Мені дуже приємно направити поздоровлення від FEMS всім  
читачам “Праць U-MRS”.

Щиро Ваш,

Д-р Пол Макінтайр,  
секретар FEMS



**Українське  
матеріалознавче  
товариство**



**Шановні колеги!**

Ви тримаєте в своїх руках Перший випуск “Віснику УМТ”, що є значною подією в розвитку нашого товариства. Україна є одним з найвизначніших матеріалознавчих центрів світу, це і академічні інститути, кафедри багатьох закладів вищої школи, галузеві науково-дослідні підприємства, заводські лабораторії. Численна армія матеріалознавців нашої держави, незважаючи на всілякі труднощі, робить все від них залежне, щоб у цей непростий час підтримувати високий рівень досліджень. Зазначимо, що зміст “Віснику” різноманітний, що віддзеркалює різнобарв’я напрямків досліджень матеріалознавців (а це є лише невелика частка їх можливостей!).

Керівництво УМТ звертається до Вас, шановний читачу, направляти на нашу адресу як свої найбільш визначні наукові результати, оформлені як статті (розміром не більше 10 стор., включаючи і рисунки), так і свої пропозиції щодо змісту та напрямків цього видання.

Згідно з дозволом Міністерства України “Вісник УМТ” може виходити 1-2 рази на рік. Він повинен стати полем для плідних наукових дискусій широкого кола українських матеріалознавців!

Чекаємо від Вас пропозицій.

З повагою,  
Виконавчий директор УМТ

Л.І.Чернишев

---

## **І. Діяльність УМТ**

---

ЗАРЕЄСТРОВАНО  
Міністерством юстиції України  
“19” квітня 2004 року

Свідоцтво  
№ 2079

ЗАТВЕРДЖЕНО  
Установчою конференцією  
Українського ма-  
теріалознавчого товариства  
протокол № 1  
від “28” січня 2004 року

### **С т а т у т Українського матеріалознавчого товариства Київ – 2004 р.**

#### **І. Загальні положення**

Українське матеріалознавче товариство (в подальшому — УМТ) є всеукраїнською громадською неприбутковою організацією. Юридична адреса центральних статутних органів: 03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

УМТ діє у відповідності з Конституцією України, чинним законодавством України та цим Статутом. У своїй діяльності УМТ не передбачає отримання прибутку.

Цілями УМТ є сприяння розвитку наукових досліджень в галузі матеріалознавства, створенню новітніх технологій і матеріалів та вирішенню питань організації їх виробництва і широкого впровадження, а також захист спільних інтересів своїх членів.

Основними завданнями УМТ є:

- сприяння забезпеченню умов для творчої діяльності своїх членів, яка націлена на створення нових матеріалів, дослідження їх властивостей, розробку технологій одержання нових матеріалів і деталей та конструкцій з них;
- сприяння пошуку, технічному і економічному обґрунтуванню перспективних ідей, програм та пропозицій в галузі сучасного матеріалознавства;
- сприяння реалізації прогресивних науково-технічних розробок, наданню консультативної допомоги підприємствам і організаціям в організації та освоєнні перспективних матеріалів та технологій їх виробництва;
- сприяння розповсюдженню наукових знань та передового досвіду в галузі матеріалознавства;
- сприяння підвищенню кваліфікації та професійного рівня, підготовці та перепідготовці кадрів, що зайняті в матеріалознавчому та матеріаловиробничому комплексах;
- сприяння розвитку міжнародного співробітництва своїх членів;
- сприяння захисту інтелектуальної власності, професійних і соціальних інтересів своїх членів.

Реалізуючи ці завдання, УМТ в установленому чинним законодавством порядку:

- представляє та захищає права своїх членів в установленому чинним законодавством порядку при розробці галузевих та міжгалузевих про-

- грам, проектів по створенню, виробництву та використанню нових матеріалів, а також при організації виконання цих програм та проектів;
- представляє і захищає інтереси своїх членів у державних та громадських органах;
  - вносить пропозиції до органів державної влади і управління щодо розвитку академічної, вузівської та галузевої науки з проблем матеріалознавства;
  - здійснює аналіз громадських програм та проектів наукового, технічного, виробничого та соціального розвитку, які пов'язані з проблемами створення матеріалів та технологій їх виробництва;
  - сприяє розвитку системи підвищення кваліфікації матеріалознавців та виробників матеріалів;
  - сприяє здійсненню правового та соціального захисту вчених, інженерів та інших спеціалістів - членів УМТ ;
  - в разі необхідності може реалізовувати свої цілі та завдання шляхом створення госпрозрахункових установ і організацій із статусом юридичної особи в порядку, встановленому законодавством;
  - проводить неприбуткові виставки, конференції, семінари, пов'язані з розвитком матеріалознавства, утворює благодійні фонди в цій галузі;
  - розповсюджує інформацію і пропагує свої цілі та діяльність;
  - бере участь у роботі міжнародних організацій, розвиває міжнародне наукове співробітництво.

УМТ вільне у виборі напрямів своєї діяльності.

## II. Права та обов'язки членів

Членами УМТ можуть бути громадяни України, які визнають Статут УМТ, та діяльність яких відповідає його цілям та завданням.

В діяльності УМТ можуть приймати участь колективні члени – трудові колективи установ, підприємств, організацій при умові, якщо їх спільні інтереси співпадають з цілями та завданнями цього Статуту.

Рішення про прийом в члени УМТ або вибуття з членів УМТ приймає Бюро УМТ на підставі заяв фізичної особи та рішення трудового колективу підприємства, установи, організації. Рішення вважається прийнятим, якщо за нього проголосувала більшість членів Бюро, присутніх на засіданні Бюро.

Члени УМТ мають право:

- делегувати своїх представників на конференції УМТ;
- звертатися в органи УМТ з питань, які відповідають тематиці діяльності товариства, та одержувати відповідну допомогу та підтримку в тому числі, вносити пропозиції в плани роботи УМТ та приймати участь в їх реалізації;
- вільно обговорювати і вирішувати усі питання діяльності УМТ, висловлювати та відстоювати свою думку, добиватися її врахування у рішеннях;
- добровільно виходити з УМТ.

Члени УМТ зобов'язані:

- дотримуватися Статуту УМТ;
- виконувати рішення органів УМТ, прийняті відповідно до Статуту;
- сплачувати щорічний членський внесок.

2.6. За порушення статутних вимог член УМТ може бути виключений з неї на підставі мотивованого рішення Бюро. Виключені з УМТ члени можуть вступити знову до неї на загальних підставах.

### **III. Організаційні принципи діяльності**

Діяльність УМТ ґрунтується на принципах демократії і самоврядування, колегіальності в роботі всіх її органів. Не допускається дискримінація членів УМТ за національними, релігійними, політичними, статевими та іншими ознаками.

Взаємовідносини в УМТ будуються на делегуванні повноважень знизу вгору.

УМТ здійснює свою діяльність на основі таких демократичних принципів:

- виборність усіх органів, їх регулярна звітність;
- колективність в роботі виборних органів УМТ ;
- різнобічність думок та свободу дискусій;
- повагу до думки меншості на захист своєї точки зору.

На працівників штатного апарату УМТ поширюється законодавство про працю, соціальне забезпечення і соціальне страхування.

### **IV. Вищі органи і структура**

Вищим органом УМТ є чергова або позачергова конференція. Чергова конференція скликається один раз на п'ять років.

Норму представництва на чергову та позачергову конференцію встановлює Бюро, а порядок виборів делегатів - кожний місцевий осередок на своїх зборах.

Чергова конференція УМТ:

- заслуховує та затверджує звіти Бюро та ревізійної комісії, в тому числі про результати фінансової діяльності за період між конференціями;
- затверджує основні принципи розподілу витрат коштів в щорічних бюджетах УМТ;
- затверджує Статут УМТ та вносить доповнення і зміни до нього;
- визначає основні напрями діяльності УМТ або вносить зміни до них;
- обирає президента, Виконавчого директора, Бюро та ревізійну комісію строком на п'ять років;
- реалізує права власності на кошти та майно УМТ;
- приймає рішення стосовно ліквідації чи реорганізації УМТ.

Форму голосування (закрите чи відкрите) при виборах, регламент проведення, кількість членів Бюро визначає конференція.

Рішення конференції вважаються правомочними, якщо за них висловилися не менше половини обраних делегатів, а рішення про ліквідацію УМТ і внесення змін і доповнень до Статуту може бути прийняте лише тоді, коли за нього проголосують більше ніж 2/3 дійсних членів УМТ, присутніх на конференції.

Позачергова конференція скликається за ініціативою Бюро УМТ, ревізійної комісії або на прохання 1/3 первинних УМТ (місцевих осередків) і вирішує такі питання:

- приймає рішення щодо припинення діяльності УМТ і вирішення майнових питань, пов'язаних з його ліквідацією;
- приймає положення про ліквідаційну комісію та обирає її склад.

В період між черговими та позачерговими конференціями керівним органом УМТ є Бюро УМТ.

Бюро УМТ:

- координує діяльність членів асоціації, спрямовуючи їх зусилля на здійснення статутних завдань, рішень конференцій УМТ;
- складає та контролює виконання поточних планів;
- затверджує розміри вступних та щорічних внесків;
- щорічно складає бюджет УМТ та розглядає результати його виконання;
- виражає і захищає соціальні і професійні права, потреби та інтереси членів УМТ;
- репрезентує УМТ у відносинах із зарубіжними організаціями;
- інформує членів організації про свою діяльність;
- затверджує Положення про штатний апарат УМТ;
- приймає Положення про діяльність ревізійної комісії УМТ;
- затверджує зразки печатки, штампів та символіки;
- скликає чергові та позачергові конференції;
- приймає рішення про організацію первинних (місцевих) осередків, підприємств, установ, організацій;
- приймає рішення про прийом нових членів та їх вибуття з УМТ.
- вносить пропозиції на конференцію щодо змін та доповнень до Статуту.

Засідання Бюро скликаються 1 раз на півроку Президентом або за його дорученням Виконавчим директором або з ініціативи не менше однієї третини членів Бюро.

Рішення Бюро приймається більшістю голосів при наявності не менше половини його членів.

Представники ревізійної комісії УМТ беруть участь в роботі засідань Бюро з правом дорадчого голосу.

Бюро підзвітне конференції УМТ.

Обрані конференцією Президент та Виконавчий директор входять до складу Бюро за посадою. При рівності голосів голос Президента є вирішальним. За відсутністю Президента вирішальним є голос Виконавчого директора.

Президент УМТ керує роботою Бюро, репрезентує УМТ в органах державного та господарського управління, громадських органах, визначає функції членів Бюро, підписує фінансові документи.

В період між конференціями Президент та Виконавчий директор підзвітні Бюро.

За відсутності Президента його обов'язки виконує Виконавчий директор.

Оперативне вирішення науково-технічних, соціально-економічних та фінансових проблем доручається Виконавчому директору, який узгоджує свою діяльність з Президентом УМТ.

Виконавчий директор організує науково-організаційну, фінансову та господарську діяльність, формує апарат штатних працівників на основі трудового договору (контракту, угоди), підписує фінансові документи за дорученням Президента.

Бюро утворює з числа своїх членів та спеціалістів постійні комісії з основних напрямів діяльності на громадських засадах та затверджує Положення про них.

В регіонах України створюються первинні (місцеві) осередки УМТ, діяльність яких направлена на вирішення основних завдань УМТ. Місцеві осе-

редки керуються рішеннями конференцій УМТ та Бюро. Збори первинних (місцевих) осередків скликаються один раз на 2 роки. Первинні (місцеві) осередки можуть за власною ініціативою проводити власні заходи, про які вони повинні інформувати Бюро УМТ.

Первинні (місцеві) осередки створюються за територіальним принципом.

Первинні (місцеві) осередки в своїй діяльності керуються цим Статутом та Положенням про свою діяльність, що затверджується Бюро УМТ.

Первинні (місцеві) осередки діють на підставі Положення, що приймається їх вищим статутним органом та затверджується Бюро УМТ. Для набуття статусу юридичної особи вони повинні зареєструватися в установленому порядку. Осередки, що не мають статусу юридичної особи, повинні легалізуватись шляхом письмового повідомлення до місцевих юридичних органів.

Обласні та міські первинні (місцеві) осередки можуть утворюватись з правом юридичної особи в установленому Законом порядку.

Ревізійна комісія УМТ обирається Конференцією для перевірки фінансово-господарської діяльності УМТ і підзвітна лише Конференції членів УМТ. Ревізійна комісія вибирає із свого складу голову комісії.

Членами ревізійної комісії не можуть бути члени Бюро.

Ревізійна комісія здійснює перевірку фінансово-господарської діяльності УМТ один раз на рік. За рішенням Конференції ревізії фінансово-господарської діяльності УМТ можуть виконуватися на договірних засадах незалежними аудиторськими організаціями.

Рішення ревізійної комісії УМТ приймаються більшістю голосів присутніх членів комісії при наявності кворуму (більше 50% членів) відкритим голосуванням. При рівності голосів голос Голови комісії є вирішальним.

Члени ревізійної комісії обираються на п'ять років.

## **V. Фінансово-господарська діяльність**

Кошти УМТ складаються з основних фондів та обігових коштів за рахунок коштів або майна, яке:

- передане їй засновниками, членами або державою в установленому чинним законодавством порядку;
- набуто від членських внесків;
- пожертвоване громадянами, підприємствами, установами та організаціями.

Товариство також має право на майно та кошти, придбані в результаті господарської та іншої комерційної діяльності створених нею госпрозрахункових установ та організацій, заснованих підприємств.

Витрати коштів та господарське управління майном в межах затвердженого Бюро кошторису здійснюється на підставі розпорядчих документів Виконавчого директора.

Деякі цільові заходи можуть проводитися за рахунок цільових коштів зацікавлених членів УМТ та інших громадян і організацій.

Штатний апарат УМТ у встановленому порядку здійснює бухгалтерський облік, статистичну та фінансову звітність, вносить до бюджету платежі у порядку і розмірах, передбачених законодавством.

Кошти УМТ використовуються на виконання статутних завдань

## **VI. Правовий статус**

УМТ набуває статусу юридичної особи з моменту її державної реєстрації в Міністерстві юстиції. УМТ має рахунки в установах банку, печатки, штампи; з назвою своєї організації, зразки яких затверджуються Бюро УМТ, а також символіку, зразки якої затверджуються Бюро УМТ. Символіка реєструється у встановленому законом порядку.

Створені УМТ госпрозрахункові підприємства, установи та організації мають статус юридичної особи.

УМТ виступає учасником цивільно-правових відносин, набуває майнових і немайнових прав.

Ліквідація (реорганізація) УМТ здійснюється на підставі рішення конференції УМТ або рішення суду. Кошти та інше майно УМТ, в тому числі, в разі її ліквідації, не можуть перерозподілятися між її членами, а передаються іншій неприбутковій організації відповідного виду, або у випадках, передбачених законодавством, за рішенням суду, спрямовуються в добуток держави.

## **VII. Міжнародні зв'язки**

УМТ може засновувати міжнародні громадські організації або вступати до них, укладати відповідні угоди, підтримувати прямі міжнародні контакти і зв'язки.

## **VIII. Внесення змін і доповнень до Статуту**

Рішення про ліквідацію УМТ і внесення змін і доповнень до Статуту може бути прийняте лише тоді, коли за нього проголосують більше ніж 2/3 дійсних членів УМТ, присутніх на конференції.

Про зміни, що сталися у статутних документах, УМТ повідомляє легалізуючий орган у 5-ти денний строк.

**ВІДОМОСТІ ПРО СКЛАД КЕРІВНИХ ОРГАНІВ УКРАЇНСЬКОГО  
МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА**

| №<br>п/п | Прізвище, ім'я<br>та по-батькові     | Рік<br>народ-<br>ження | Посада в<br>УМТ                      | Місце роботи, посада                                                                                                                                                                                                        |
|----------|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 2                                    | 3                      | 4                                    | 5                                                                                                                                                                                                                           |
| 1        | Скороход<br>Валерій<br>Володимирович | 1934                   | Президент,<br>член бюро              | Інститут проблем матеріало-<br>знавства ім. І.М.Францевича<br>НАН України, м. Київ<br>Директор, академік НАН України<br>Тел. 044-424-22-71, e-mail:<br><a href="mailto:dir@ipms.kiev.ua">dir@ipms.kiev.ua</a>               |
| 2        | Чернишев<br>Леонід<br>Іванович       | 1941                   | Виконавчий<br>директор,<br>член бюро | Інститут проблем матеріало-<br>знавства ім. І.М.Францевича<br>НАН України, м. Київ<br>Завідувач лабораторією, к.т.н.<br>Тел. 044-424-20-73, e-mail:<br><a href="mailto:chern@ipms.kiev.ua">chern@ipms.kiev.ua</a>           |
| 3        | Анатичук<br>Лук'ян<br>Іванович       | 1937                   | Член бюро                            | Інститут термоелектрики НАН<br>України та Міністерства освіти<br>і науки України, м. Чернівці<br>Директор, академік НАН України<br>Тел. 03722-444-22, e-mail:<br><a href="mailto:anatysh@inst.cv.ua">anatysh@inst.cv.ua</a> |
| 4        | Варюхін Віктор<br>Миколайович        | 1949                   | Член бюро                            | Фізико-технічний інститут ім.<br>О. О. Галкіна, м. Донецьк<br>Директор, д. ф-м. н.<br>Тел. 062-551-433,<br>e-mail: <a href="mailto:scseccr@scseccr.fti.ac.donetsk.ua">scseccr@scseccr.fti.ac.donetsk.ua</a>                 |
| 5        | Гриньов Борис<br>Вікторович          | 1956                   | Член бюро                            | Інститут сцинтиляційних мате-<br>ріалів НАН України, м. Харків<br>Директор, член-кореспондент<br>НАН України<br>Тел. 0572-330-70-50,<br>e-mail: <a href="mailto:grinyov@isc.kharkov.com">grinyov@isc.kharkov.com</a>        |
| 6        | Лобода Петро<br>Іванович             | 1956                   | Член бюро                            | Національний технічний універ-<br>ситет України "КПІ", м. Київ<br>Декан факультету, д. т. н.<br>Тел. 044-454-99-04,<br>e-mail: <a href="mailto:petrloboda@yandex.ru">petrloboda@yandex.ru</a>                               |
| 7        | Новіков Віталій<br>Володимирович     | 1946                   | Член бюро                            | Державний політехнічний уні-<br>верситет, м. Одеса<br>Завідувач кафедри, проф., д.<br>ф-м. н.<br>Тел.<br>e-mail: <a href="mailto:novikov@te.net.ua">novikov@te.net.ua</a>                                                   |

| 1  | 2                                       | 3    | 4                                                            | 5                                                                                                                                                                                                                                         |
|----|-----------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8  | Ноговіцин<br>Олексій<br>Володимирович   | 1941 | Член бюро                                                    | Міністерство України з питань<br>промислової політики, м. Київ,<br>Начальник управління, д.т.н.<br>Тел. 044-246-32-52<br>e-mail: <a href="mailto:nauka@industry.gov.ua">nauka@industry.gov.ua</a>                                         |
| 9  | Огородніков<br>Віталій<br>Антонович     | 1941 | Керівник<br>Вінницько-<br>го осеред-<br>ку, член<br>бюро     | Державний технічний універ-<br>ситет, м. Вінниця<br>Завідувач кафедру, проф., д.т.н.<br>Тел. 0432-580-465<br>e-mail:<br><a href="mailto:inmt@inmt.vstu.vinnica.ua">inmt@inmt.vstu.vinnica.ua</a>                                          |
| 10 | Паустовський<br>Олександр<br>Васильович | 1945 | Член бюро                                                    | Відділення фізико-технічних<br>проблем матеріалознавства<br>НАН України, м. Київ<br>Учений секретар, к.т.н.<br>Тел. 044-234-19-14, e-mail:<br><a href="mailto:vftpm@nas.gov.ua">vftpm@nas.gov.ua</a>                                      |
| 11 | Похмурський<br>Василь<br>Іванович       | 1933 | Член бюро                                                    | Фізико-механічний інститут ім.<br>Г.В. Карпенка НАН України, м.<br>Львів<br>Заступник директора, член-<br>кореспондент НАН України<br>Тел. 0322-631-577, e-mail:<br><a href="mailto:primasu@ipm.lviv.ua">primasu@ipm.lviv.ua</a>          |
| 12 | Рагуля Андрій<br>Володимирович          | 1960 | Член бюро                                                    | Інститут проблем матеріало-<br>знавства ім. І.М.Францевича<br>НАН України, м. Київ<br>Заступник директора, д.т.н.<br>Тел. 044-424-74-35<br>e-mail: <a href="mailto:ragulya@ipms.kiev.ua">ragulya@ipms.kiev.ua</a>                         |
| 13 | Рафал<br>Олександр<br>Наумович          | 1947 | Керівник<br>Київського<br>міського<br>осередку,<br>член бюро | Інститут проблем матеріало-<br>знавства ім. І.М.Францевича<br>НАН України, м. Київ<br>Старший науковий співробіт-<br>ник, к.х.н.<br>Тел. 424-20-23, e-mail:<br><a href="mailto:chern@ipms.kiev.ua">chern@ipms.kiev.ua</a>                 |
| 14 | Рудь Віктор<br>Дмитрович                | 1946 | Керівник<br>Волинсько-<br>го осеред-<br>ку, член<br>бюро     | Інститут інженерних та інфор-<br>маційних технологій при Дер-<br>жавному технічному універси-<br>теті, м. Луцьк<br>Директор, професор, д.т.н.<br>Тел. 03322-617-10, e-mail:<br><a href="mailto:dekan@rud.lutsk.ua">dekan@rud.lutsk.ua</a> |

| 1  | 2                               | 3    | 4         | 5                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----|---------------------------------|------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15 | Смертенко<br>Петро<br>Семенович | 1958 | Член бюро | Національний координатор європейської програми EUREKA,<br>м. Київ<br>Старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.С.Лашкарьова<br>НАН України, к.ф.-м.н.<br>Тел. 044-265-64-77, e-mail:<br><a href="mailto:eureka@merydian.kiev.ua">eureka@merydian.kiev.ua</a> |
| 16 | Терновий Юрій<br>Федерович      | 1955 | Член бюро | Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей,<br>сплавів і феросплавів,<br>м. Запоріжжя<br>Директор, д.т.н.<br>Тел. 0612-331-136; 336-060<br>e-mail: <a href="mailto:ussi@comint.net">ussi@comint.net</a>                                                                   |

### ОСЕРЕДКИ УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА

| № п/п | Назва місцевого осередку та колективу засновників | Прізвище, ім'я та по-батькові голови осередку | Адреса голови осередку, № телефону, факс, e-mail                                                                                                                                                                             |
|-------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | 2                                                 | 3                                             | 4                                                                                                                                                                                                                            |
| 1     | <b>Вінницький місцевий осередок</b>               | Огородніков Віталій Антонович                 | Державний технічний університет, м. Вінниця<br>тел.: (0432)580465<br>e-mail: <a href="mailto:inmt@inmt.vinnica.ua">inmt@inmt.vinnica.ua</a>                                                                                  |
| 2     | <b>Волинський місцевий осередок</b>               | Рудь Віктор Дмитрович                         | Інститут інженерних та інформаційних технологій при Державному технічному університеті, м. Луцьк<br>тел.: (03322)62519, 94816<br>e-mail: <a href="mailto:dekan@rud.lutsk.ua">dekan@rud.lutsk.ua</a>                          |
| 3     | <b>Дніпропетровський місцевий осередок</b>        | Санін Анатолій Федорович                      | Національний університет, м. Дніпропетровськ<br>тел.: (0562) 47-22-50,<br>моб.: 8-067-563-62-55,<br>e-mail: <a href="mailto:sinter@ukr.net">sinter@ukr.net</a>                                                               |
| 4     | <b>Донецький місцевий осередок</b>                | Константинова Тетяна Євгеніївна               | Фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна, м. Донецьк<br>тел.: (062) 311-11-21<br>факс: (062) 337-75-13<br>e-mail: <a href="mailto:matscidedp@aim.com">matscidedp@aim.com</a>                                                |
| 5     | <b>Запорізький місцевий осередок</b>              | Спектор Яков Ісаакович                        | Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей, сплавів і феросплавів, м. Запоріжжя<br>тел.: (0612)334035, 396661;<br>факс: (0612)331136, 336060;<br>e-mail: <a href="mailto:ussi@comint.net">ussi@comint.net</a> |
| 6     | <b>Київський міський місцевий осередок</b>        | Рафал Олександр Наумович                      | Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, м. Київ<br>тел.: (044)4242073,<br>(044)4242264<br>факс: (044)4242131<br>e-mail: <a href="mailto:chern@materials.kiev.ua">chern@materials.kiev.ua</a>      |
| 7     | <b>Київський обласний місцевий осередок</b>       | Вольфман Володимир Ілліч                      | Броварський завод порошкової металургії, Київська обл., м. Бровари<br>тел.: (294)50182, 52265;<br>факс: (294)50585, 62924;<br>e-mail: <a href="mailto:pmplant@pmplant.com">pmplant@pmplant.com</a>                           |

| 1  | 2                                        | 3                                                       | 4                                                                                                                                                                                               |
|----|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 8  | <b>Кіровоградський місцевий осередок</b> | Кропівний<br>Володимир<br>Миколайович                   | Державний технічний університет, м. Кіровоград<br>тел.(0522)559253<br>e-mail: <a href="mailto:kgtu@kw.ukrtel.net">kgtu@kw.ukrtel.net</a>                                                        |
| 9  | <b>Луганський місцевий осередок</b>      | Рябічева<br>Людмила<br>Олександрівна                    | Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, м. Луганськ<br>тел.: (0642)500728, 417412;<br>факс: (0642)413160<br>e-mail: <a href="mailto:material@snu.edu.ua">material@snu.edu.ua</a> |
| 10 | <b>Львівський місцевий осередок</b>      | Кутий Орест<br>Іванович                                 | Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів<br>Тел.: (032) 258 27 21<br>e-mail: <a href="mailto:kunty@polynet.lviv.ua">kunty@polynet.lviv.ua</a>                                 |
| 11 | <b>Одеський місцевий осередок</b>        | Зінченко Віктор<br>Федосійович                          | Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, м. Одеса<br>e-mail: <a href="mailto:yfzinchenko@ukr.net">yfzinchenko@ukr.net</a>                                                      |
| 12 | <b>Прикарпатський місцевий осередок</b>  | Криль<br>Ярослав<br>Антонович                           | Національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ<br>тел.: (03422)42264, 48241<br>факс: (03422)42139<br>e-mail: <a href="mailto:krul@ifdtung.if.ua">krul@ifdtung.if.ua</a>   |
| 13 | <b>Харківський місцевий осередок</b>     | Стадник<br>Петро<br>Омельянович                         | Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків<br>тел.: (057) 3410110<br>e-mail: <a href="mailto:stadnik@isc.kharkov.com">stadnik@isc.kharkov.com</a>                                |
| 14 | <b>Херсонський місцевий осередок</b>     | Марончук<br>Ігор Євгенович<br>Івашина Юрій<br>Кирилович | Державний університет, м. Херсон<br>тел.: (0552)326768<br>e-mail: <a href="mailto:stessi@ksu.ks.ua">stessi@ksu.ks.ua</a>                                                                        |
| 15 | <b>Черкаський місцевий осередок</b>      | Унрод<br>Володимир Ізяславович                          | Державний технологічний університет, м. Черкаси<br>тел.: (0472)430022<br>факс: (0472)434481<br>e-mail: <a href="mailto:unrod@chiti.uch.net">unrod@chiti.uch.net</a>                             |
| 16 | <b>Чернівецький місцевий осередок</b>    | Микитюк<br>Павло<br>Дмитрович                           | Інститут термоелектрики НАН України, м. Чернівці<br>тел.: (03722)44422<br>факс: (03722)41917<br>e-mail: <a href="mailto:ite@cv.ukrtel.net">ite@cv.ukrtel.net</a>                                |
| 17 | <b>Чернігівський місцевий осередок</b>   | Старчак<br>Валентина<br>Георгіївна                      | Державний технічний університет, м. Чернігів<br>тел.: (04622)734392<br>факс: (04622)241369<br>e-mail: <a href="mailto:mech@barby.stu.cn.ua">mech@barby.stu.cn.ua</a>                            |

## **КОРОТКА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА (УМТ)**

Реальна діяльність УМТ розпочалась в 2004 році, коли ця громадська організація була затверджена в Міністерстві юстиції України та пройшла легалізацію в основних фондах країни. В цьому році за участю УМТ було проведено Міжнародну конференцію “Матеріали та покриття в екстремальних умовах” (Велика Ялта, АР Крим), в якій прийняли участь близько 250 вчених та спеціалістів з України, Росії, Білорусі, Грузії, США, Німеччини, Великої Британії, Литви, Польщі тощо. Були обговорені найбільш цікаві та важливі напрямки матеріалознавства, направлені на створення та реалізацію матеріалів, які повинні працювати в умовах підвищених температур, агресивних середовищ, високих тисків. Як завжди, на таких конференціях, велику увагу було приділено матеріалам для ракетно-космічної техніки. В проведенні конференцій цього напрямку вперше були жваво обговорені проблеми можливої кооперації в проведенні наукових досліджень, участі в міжнародному співробітництві, зокрема, в європейських Рамкових програмах та програмі EUREKA. Ці конференції є регулярними, остання в 2006 році була вже четвертою.

Важливим елементом діяльності УМТ в перші роки його існування став вступ до шановної організації — федерації європейських товариств матеріалознавців (FEMS), де УМТ є єдиною з країн СНД організацією вчених з питань створення нових матеріалів. В цій європейській федерації досить плідно працюють об'єднання вчених-матеріалознавців з багатьох країн Європи.

Члени УМТ постійно інформувались щодо діяльності європейських Рамкових (шостої та діючої сьомої) програм.

Було відкрито веб-сторінку товариства ([www.umrs.kiev.ua](http://www.umrs.kiev.ua)).

Розуміючи важливість підготовки молодих вчених, УМТ разом з Британською Радою в Україні восени 2006 року було організовано тижневий семінар з питань сучасного матеріалознавства, учасниками якого були молоді українські (Київ, Донецьк, Львів, Одеса) та британські вчені, які представляли знані англійські університети (Кембридж, Оксфорд та інші). Профінансований Британською Радою, семінар викликав неабиякий інтерес у учасників та слухачів. Видано збірку доповідей учасників. Цю практику співробітництва буде продовжено.

В 2006 році було отримано офіційний дозвіл Міністерстві юстиції України на видання збірки “Вісник Українського матеріалознавчого товариства”.

Найбільш визначним заходом, в якому приймало участь УМТ в 2007 році, є проведення Міжнародної конференції HighMatTech-2007, яка є фактичним продовженням конференцій MatTech в рамках руху матеріалознавців Схід-Захід, які викликали значний інтерес серед спеціалістів в кінці 80-х років минулого сторіччя. Визначено, що конференції з надзвичайно широкою тематикою під такою назвою будуть проводитись один раз на два роки.

В планах УМТ підписання договорів про науково-технічну взаємодію з іншими закордонними організаціями, що сприятиме участі українських матеріалознавців в спільних договорах, які можуть фінансуватись закордонними фондами. Від осередків УМТ потрібна більша активність для створення банку передових розробок, які можуть бути запропоновані для розвитку співробітництва з іноземними вченими.

В січні 2006 року відбулось засідання керівництва УМТ разом з керівниками осередків на якому був визначений щорічний індивідуальний внесок в сумі 60 гривень (5 (!) гривень в місяць). За даними 2006 року в УМТ нараху-

вались близько 50 членів з 17 регіональних осередків, що, враховуючи значну кількість матеріалознавчих організацій, інших установ, кафедр вузів, представляється дуже незначною величиною. Пільгою для членів УМТ є можливість 50%-ної оплати організаційного внеску при участі в роботі міжнародних конференцій, що проводить УМТ. Крім того, членам УМТ надаються пільги для участі в заходах, що проводить FEMS.

Значний фінансовий внесок у діяльність УМТ вносить Інститут проблем матеріалознавства НАН України. Відзначимо активність Одеського, Черкаського, Львівського, Чернігівського, Запорізького та Дніпропетровського осередків УМТ.

Внески членів УМТ витрачаються на канцелярські товари при підготовці конференцій, видання Віснику УМТ, підтримку роботи веб-сторінки та інше.

В 2007 році було створено Інформаційний центр УМТ, який забезпечить обслуговування своїх абонентів реферативною, повнотекстовою та патентною літературою, що видається в основних світових наукових видавництвах.

В планах на 2008 рік організація за участю УМТ кількох міжнародних конференцій. Так, в травні буде проведено конференцію з питань матеріалознавства тугоплавких сполук, присвячену 90-річчю видатного вітчизняного матеріалознавця члена-кореспондента НАН України, Г. В. Самсонова, у вересні буде проведено П’яту ювілейну конференцію “Матеріали та покриття в екстремальних умовах” в Криму. Вперше в практиці українських організацій спільно з Варшавською політехнікою буде проведено сесію “Конструкційна та функціональна кераміка та композити на її основі” в рамках осінньої конференції E-MRS у Варшаві.

В серпні в Києві планується організація чергової міжнародної зустрічі молодих матеріалознавців України, — цього разу з молоддю ізраїльських університетів.

На закінчення цього матеріалу хочеться запросити вчених-матеріалознавців України до участі у публікаціях своїх матеріалів в нашому “Віснику”.

Л.І.Чернишев  
виконавчий директор УМТ

---

## II. Прогнозні матеріали розвитку матеріалознавства

---

УДК 388.485.5

### ПРОГНОЗНЕ БАЧЕННЯ ПРОВІДНИХ НАПРЯМКІВ РОЗВИТКУ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

На основі матеріалів, наданих експертною групою з тематичного напрямку “Лазерні, електронно- та іонно-променеві технології, гібридно-променеві процеси. Нанотехнології, функціональні матеріали” (Керівник напрямку — академік НАН України Скороход В.В.).

*Приведені прогнозні матеріали оптимістичного та песимістичного варіантів розвитку в Україні матеріалознавства функціональних матеріалів на довгостроковий (15–20 років) та короткостроковий (3–5 років) періоди. Надані основні тематичні напрями науково-технологічних досліджень та конкретні технології, що сприятимуть інноваційному розвитку української економіки. Запропоновані заходи державної підтримки науково-технологічної та інноваційної діяльності в Україні.*

*Ключові слова: оптимістичний та песимістичний варіанти прогнозу, розвиток матеріалознавства в Україні, довгостроковий та короткостроковий періоди, інноваційна політика, державна підтримка.*

Експертам з даного тематичного напрямку підтверджено, що одним із головних факторів зростання економіки в Україні повинен стати науково-технологічний прогрес та втілення його результатів в інноваційному розвитку промисловості.

Вони зазначають, що вже сьогодні вчені України з ряду напрямів фундаментальних досліджень займають провідне місце у світі. Серед таких напрямів названо матеріалознавство.

Матеріалознавство є найбільш потужним напрямом сучасної науки в Україні й вагомою часткою національного багатства, яка в найближчу перспективу повинна неухильно зростати. Гарантом цього виступає сконцентрований в багатьох наукових академічних і галузевих інститутах та університетах інтелектуальний потенціал українських вчених, який широко визнається у всьому світі.

Аналіз результатів трьох циклів опитування експертів та обговорення результатів опитування на засіданні „круглого столу” підтверджують, що українські вчені з ряду галузей матеріалознавства, які входять до даного тематичного напрямку, мають роботи світового рівня або можуть вийти на нього в найближчий час.

З таких розробок, як сцинтиляційні, сегнетоелектричні, сенсорні, надтверді, радіопоглинаючі матеріали, електронно-променеві технології, процеси виробництва монокристалів та синтезу нанопорошків, українські вчені займають провідне місце у світі.

На світовому рівні українські матеріалознавці працюють у вирішенні таких проблем, як розвиток технології лазерної обробки матеріалів, технології штучних імплантатів і функціональної кераміки.

### **Прогнозна оцінка досліджень, що будуть значно впливати на економіку країни в довгостроковий період (15–20 років)**

Вчені прогнозують, що в найближчий час і на перспективу вирішальним фактором, який визначатиме рівень різних галузей економіки, будуть розробка та впровадження нанотехнологій та наноструктурних матеріалів. Експерти вважають, що стратегічний напрям в матеріалознавстві „Нанонауки, нанотехнології, нові матеріали і технології їх виробництва та обробки” необхідно внести до Закону України „Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки”. Формулювання, яке пропонується, близьке до формулювання відповідного напрямку Сьомої рамкової програми Євросоюзу, а це стратегічно важливо. Більше того, акцент на терміни „нано” і „нові матеріали” відкриває можливість комплексування з іншими пріоритетними (стратегічними) напрямками: фундаментальними природничими дослідженнями; з енергобезпеки і енергозберігання, захисту довкілля, захисту здоров’я, біології та біомедицини, інформаційних технологій. Також стратегічно важливо, щоб державні науково-технічні програми за цими напрямками виконувалися комплексно, взаємодоповнювально, мультидисциплінарно.

Це допоможе диверсифікувати економіку, сприятиме заміні брудних виробництв сучасними чистими технологіями, становленню бізису такої економіки, яка ґрунтується на знаннях.

З пріоритетного стратегічного напрямку розвитку науки і техніки в Україні „Нанонауки, нанотехнології, нові матеріали і технології їх виробництва та обробки” необхідно сформулювати середньострокові пріоритетні піднапрями розвитку науки і техніки загальнодержавного значення:

- нові матеріали функціонального і конструкційного призначення, технології їх виробництва та обробки, включаючи технології збільшення ресурсу роботи існуючих матеріалів;
- матеріали і нанотехнології систем для виробництва та збереження енергії, включаючи нові водневі технології (збереженні та використання водневого пального);
- наноприлади, наноматеріали та нанотехнології біомедичного призначення для поліпшення здоров’я людей, діагностики і попередження захворювань;
- матеріали і технології для захисту навколишнього середовища;
- матеріали і наноприлади для забезпечення інформаційних систем і комунікацій.

Для реалізації перелічених напрямів необхідна розробка 5-6 державних програм розвитку, які слід частково підпорядкувати Національній академії наук і відповідним міністерствам з тим, щоб сформулювати регіональні, галузеві та місцеві пріоритети.

Прогнозується, що в рамках цього стратегічного напрямку зусилля вчених будуть спрямовані також на:

- розробку нових систем озброєння та безпеки на основі нанотехнологій;
- створення і розвиток виробництва в основному з української сировини технічної кераміки, композитів, функціональних, конструкційних, інструментальних матеріалів для всіх галузей машинобудування, енергетики, медицини, сільського господарства, будівництва;
- розробку нанобіотехнологій і розвиток матеріалознавства для медицини, створення комплексу інструментів та елементів пристроїв і приладів медичного призначення, розробку нових медичних діагностичних систем;
- розробку наноприладів, нанороботів (наноботів), в тому числі для хірургічних операцій в судинах та окремих клітинах організму.

Експерти вважають цілком реальним за умови вагомого фінансування з боку держави вихід українських вчених на світовий рівень досліджень і розробок у найближчі роки в таких наукових напрямках, як технології наноструктурних компонентів альтернативної енергетики, нанобіотехнології і матеріали для біомедицини, розробка нових медичних діагностичних систем, технології наноматеріалів для захисту навколишнього середовища.

### **Прогноз розвитку найбільш результативних напрямів науково-технологічних досліджень у середньостроковий період (3-5 років)**

Максимально ефективними з точки зору впливу на розвиток економіки країни в середньостроковій перспективі експерти вважають дослідження та інноваційну діяльність в галузі матеріалознавства за такими напрямками:

- організація промислового випуску конкурентоспроможних на сучасному світовому ринку матеріалів та виробів з них — сцинтиляційних, надтвердих, п'єзокерамічних, радіо поглинаючих, ударостійкої й антифрикційної кераміки та композитів, сонячних елементів та інших функціональних матеріалів;
- створення та розвиток промислових технологій переробки й утилізації відходів та виробництва матеріалів із вторинної сировини;
- створення і організація виробництва наноструктурних компонентів альтернативної енергетики (сонячні батареї, суперконденсатори, паливні комірки та інше);
- розробка новітніх матеріалів та методу захисту деталей і вузлів від зносу та корозії в екстремальних умовах експлуатації.

Перспектива реалізації цих інноваційних програм підтверджується наявними науково-технологічними розробками, потужним кадровим потенціалом.

Деякі експерти прогнозують також альтернативні напрями розвитку науково-технічної та інноваційної діяльності в рамках даного тематичного напрямку, такі як:

- розвиток галузі „Фотоніка” і визнання її одним з пріоритетних напрямів розвитку вітчизняної науки та промисловості;
- створення принципово нових генераторів тепла та електроенергії при використанні променевих процесів (горіння пилегазових сумішей в промінні сонця, лазера, іонному потоці);
- подальший розвиток лазерних, променевих, іонно-променевих технологій та гібридно-променевих процесів, розробка для них відповідного обладнання, що забезпечить їх широке використання при створенні та обробці нових матеріалів і виробів;
- створення бази виробництва сучасного та перспективного покоління функціональних матеріалів.

Наведена прогнозна оцінка розвитку матеріалознавства на найближчий час і перспективу є його **оптимістичним варіантом**. Він можливий за умов розробки та реалізації науково-технологічної та промислової політики України, яка включає в першу чергу фінансування науково-технічних розробок на рівні, який характерний для розвитку країн світу (2,7–2,8% ВВП). При цьому на основні напрями досліджень й розробок та використання інновацій (аерокосмос, нанонауки і нанотехнології, біотехнології, технології захисту довкілля та деякі інші) повинно виділятися біля 50% всіх витрат на науку.

Крім того, експерти вважають, що для державної підтримки науково-технологічної та інноваційної діяльності необхідні:

- визначення довготермінових пріоритетів розвитку економіки, оснований на науково-інноваційних пріоритетах світового розвитку з врахуванням особливостей і власних пріоритетів розвитку економіки України;
- створення Державного фонду фундаментальних та прикладних досліджень (ДФФПД), безпосередньо підпорядкованого Кабінету Міністрів України. Створення законодавчої бази фінансування ДФФПД та науково-технічної експертизи проектів, програм та результатів їх виконання;
- розробка та реалізація державної програми (програм), виділення бюджетних асигнувань та стимулювання внутрішніх і зовнішніх інвестицій в науку, що забезпечує розвиток експериментальної бази досліджень;
- виділення додаткового фінансування на забезпечення інститутів сучасним обладнанням в рамках створення центрів спільного користування унікальним обладнанням;
- підготовка для даного тематичного напрямку висококваліфікованих спеціалістів у сферах науки, технології і менеджменту, включаючи стажування за кордоном, забезпечення їх гідною заробітною платою, соціальними пільгами;
- стимулювання діяльності технопарків та інших інноваційних структур або надання (повернення) їм пільг, що були передбачені законодавством України, та інших форм заохочення потенційних інвесторів;
- збільшення частки високотехнологічної продукції в структурі експорту.

Виконання прогнозу за оптимістичним сценарієм дає можливість розробки новітніх технологій та матеріалів з унікальним комплексом властивостей, освоєння промислового виробництва яких для різних галузей економіки буде сприяти створенню конкурентоспроможних на зовнішньому та внутрішньому ринках устаткування, апаратів, машин, побутової техніки і товарів.

За умови недостатнього фінансування науково-технічної та інноваційної діяльності та відсутності державної підтримки ініціативи вчених щодо корінної перебудови в науці буде реалізовуватись **песимістичний варіант** розвитку: тільки часткове вирішення окремих науково-технологічних задач цього новітнього, чи не найбільш високотехнологічного і надзвичайно перспективного напрямку, або повна зупинка ряду багатообіцяючих досліджень, неосвоєність в промисловості готових розробок. Це загрожує серйозним відставанням у технологічному розвитку країни: продовження виробництва застарілих матеріалів, використання малоефективних технологій позначиться на рівні конкурентоспроможності вітчизняного устаткування і товарів, зумовить його падіння. Це призведе також до зниження кількості ефективно працюючих підприємств в галузях металургії, машинобудування, енергетики, електроніки, що буде супроводжуватися зростанням безробіття, погіршенням життєвого рівня громадян України, зниженням боєздатності її збройних сил.

### Обґрунтування можливих пріоритетів

#### Нові речовини і матеріали

Необхідність виділення даного пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки диктується наявністю в Україні унікального, принаймні для Європи, науково-технічного потенціалу матеріалознавства та багатих природних ресурсів, необхідних для практичної реалізації його можливостей.

На початку ХХІ століття різко зростають потреби господарського комплексу України — атомної та теплової енергетики, транспортних систем, авіації, ракетотехніки, суднобудування, машино- та приладобудування, медичної техніки, електроніки,

хімічного машинобудування тощо — в металевих та неметалевих матеріалах, які здатні працювати за високих та низьких температур, у вакуумі та в агресивних середовищах, тривалий час витримувати статичні та динамічні навантаження. Ці вимоги можна задовольнити лише суттєвим удосконаленням існуючих технологічних процесів, а також пошуком та розробкою нових, більш прогресивних засобів як створення, так і виробництва матеріалів із заданими властивостями, а також конструкцій з них для різних галузей господарства.

Хоча в найближчі 25–30 років прогнозується збільшення частки неметалевих матеріалів, обсяг металів серед всього масиву конструкційних матеріалів збережеться на рівні 70–75%. На сьогодні в країнах СНД з металів (сталь, сплави алюмінію, титану) виготовляється 96–98% конструкцій; у США, Японії, країнах ЄС цей показник становить 85–90%. Аналітичні дослідження підтверджують пряму залежність між збільшенням споживання сталі та загальним економічним рівнем країн, які мають високі темпи росту валового внутрішнього продукту. Прогрес у цьому напрямку полягає у розширенні застосування високоміцних мало легованих, а також легованих і високолегованих сталей, алюмінієвих сплавів, сплавів на основі титану та інших конструкційних матеріалів. Домінуючі позиції при виготовленні металевих конструкцій посідають технології зварювання.

Значні перспективи має розвиток технологій створення композитів, кераметів та керамічних матеріалів, що дозволяє значно зменшити матеріалоємність кінцевих виробів, розширити температурний діапазон експлуатації, відкрити дорогу для широкого використання виробів із новітньої кераміки за рахунок суттєвого підвищення її надійності. Важливим напрямком є розвиток нових технологій отримання матеріалів інструментального призначення.

Сучасні технології виготовлення композиційних та порошкових матеріалів дозволяють отримати нове покоління матеріалів фрикційного та антифрикційного призначення, забезпечити високу питому жорсткість, демпфуючу здатність та інші спеціальні властивості.

Одним із важливих напрямів є створення оптичних і сцинтиляційних матеріалів з широким комплексом функціональних властивостей для комп'ютерної томографії, цифрової рентгенівської і гаммадіаграфії, дефектоскопії, нейтронної спектрометрії, твердотільних лазерних джерел світла.

Важливим напрямком є розробка нових матеріалів та технологій біомедичного призначення з метою розширеного використання біомедичних виробів вітчизняного виробництва.

Створення нових економічно доцільних воднево-енергетичних технологій неможливе без розроблення низки високоефективних дешевих матеріалів: металогідридів, накопичувачів водню, матеріалів паливних елементів, низько- та високотемпературних іонних провідників, електродів, сенсорів водню, стійких у водні конструкційних матеріалів і методів їх з'єднання.

Перспективним є отримання матеріалів у наноструктурному стані: нановимірних порошків, тонких плівок, шаруватих структур. Тому важливим є розвиток нанотехнологій, створення багатофункціональних матеріалів з надвисоким рівнем властивостей для електроніки, біомедицини, енергетики.

Сучасна промисловість вимагає від конструкційних, композитних та функціональних матеріалів та їх з'єднань точного дотримання форм і розмірів, заданого рівня експлуатаційних властивостей, а також спеціальних властивостей поверхонь матеріалів. Висока локальність і щільність енергії лазерного випромінювання та електронного пучка дозволяють значно підвищити продуктивність обробки і досягти якісно нових рівнів властивостей матеріалів, які обробляються. Принципово новий рівень

властивостей поверхонь виробів досягається за рахунок нанесення покриттів, які можуть мати зносостійке, антифрикційне, оптичне, захисне призначення.

Особливого значення для України набувають проблеми залишкового ресурсу. За оцінкою спеціалістів, технічний стан споруд, конструкцій, обладнання та інженерних мереж в основних галузях економіки досяг критичної межі, що загрожує її сталому функціонуванню, підвищує імовірність виникнення аварій і надзвичайних ситуацій техногенного характеру. З огляду на надзвичайно низькі темпи відновлення першочерговим завданням є забезпечення надійної експлуатації існуючого фонду споруд і конструкцій, розробка методологічних основ оцінки і технічної діагностики стану та обґрунтування безпечного терміну експлуатації, розробка ефективних методів, технічних засобів, матеріалів і технологій для оцінки та продовження ресурсу техногенно- та екологічно небезпечних об'єктів, від яких залежить задоволення базових потреб життєдіяльності країни.

Виходячи з цього, у середньостроковій перспективі пропонується визнати пріоритетними дослідження у таких галузях матеріалознавства:

- металеві конструкційні матеріали, технології їх одержання, з'єднання і обробка;
- нанотехнології та нові матеріали, створені на їх основі;
- функціональні матеріали і методи їх одержання, технології виробництва ударо- і зносостійких композитів, надтвердих матеріалів;
- фізико-хімічна механіка руйнування та міцності матеріалів і їх нероз'ємних з'єднань;
- фізичні основи та технології діагностування властивостей матеріалів;
- моніторинг технічного стану та визначення залишкового ресурсу конструкцій;
- нові високоефективні технології обробки матеріалів і нанесення покриттів з особливими властивостями;
- перспективні матеріали для потреб водневої енергетики;
- матеріали біомедичного призначення та нові технології нероз'ємного з'єднання живих тканин.

*Приводятся прогнозные материалы оптимистического и пессимистического вариантов развития в Украине материаловедения функциональных материалов на долгосрочный (15–20 лет) и краткосрочный (3–5 лет) периоды. Представлены основные тематические направления научно-технологических исследований и конкретные технологии, которые будут способствовать инновационному развитию украинской экономики. Предложены мероприятия по государственной поддержке научно-технологической и инновационной деятельности в Украине.*

*Ключевые слова: оптимистический и пессимистический варианты прогноза, развитие материаловедения в Украине, долгосрочный и краткосрочный периоды, инновационная политика, государственная поддержка.*

*There are shown forecast materials of optimistic and pessimistic versions of materials science of functional materials in Ukraine for long-term (15–20 years) and short-term (3–5 years) periods. Main thematic directions of scientific and technological investigations and real technologies are demonstrated. There are proposed activities on state support of scientific and technological and innovation policy in Ukraine.*

*Keywords: optimistic and pessimistic versions of forecast, development of materials science in Ukraine, long-term and short-term periods, innovation policy state support.*

А. В. Рагуля

## КАК ОБУСТРОИТЬ РАЗВИТИЕ НАНОНАУК И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В УКРАИНЕ НА ПЕРСПЕКТИВУ ДО 2020 Г.

*Наведені дані про стан інвестицій в розвиток нанотехнологій у світі, а також основних напрямках програми фундаментальних досліджень в галузі наноматеріалів та нанотехнологій НАН України в порівнянні з аналогічними програмами досліджень в США, Японії та Євросоюзі. Приведені пропозиції про заходи для розвитку нанотехнологій в Україні.*

*Ключові слова: наноматеріали, нанотехнології, Україна, США, Японія, Євросоюз, програми досліджень.*

### Обзор состояния нанонауки и нанотехнологии в мире и в Украине.

Уровень развития нанотехнологий в той или иной стране становится все более четким индикатором перспектив конкурентоспособности страны в области “хай-тек”. В развитых странах с нанотехнологиями связывают новую индустриальную революцию и интенсивный рост ВВП. Этот тезис можно проиллюстрировать диаграммой (рис.1).



Рис. 1 Цикличность развития инноваций и бизнеса в области технологий материалов [1].

Глобальный цикл развития бизнеса в области технологий материалов составляет 50–60 лет. Технические инновации, привнесенные новыми материалами, влияют на экономическое развитие и промышленную революцию. Так, предыдущий период ознаменовался созданием материалов для ядерной энергетики и вооружений, космических и авиационных технологий, для электроники и компьютеров, металлургии, нефте- и газодобычи и другие. В ближайшем будущем инновации в области материалов и технологий принадлежат наноматериалам и нанотехнологиям, и, как ожидается, они не только решат проблемы защиты окружающей среды, здоровья и продления жизни, но также послужат и движущей силой безопасного экономического развития. Эта эпоха совпадает по времени с прогнозом создания общества нового типа — общества, построенного на знаниях. Такое совпадение не случайно, поскольку знания в области нанотехнологий носят мультидисциплинарный характер, а появление на свет новых продуктов и производств проходит контроль в более жест-

\*Андрій Володимирович Рагуля — заступник директора Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, доктор технічних наук, основний напрямок роботи — дослідження властивостей нанокераміки та технологій її отримання.

ком стандарте мер безопасности. Украина также нуждается в промышленной революции, поскольку значительная доля промышленности вырабатывает ресурс и не может быть возобновлена на принципах прошлых лет.

Отношение к нанотехнологиям в странах мира сильно разнится. США, Китай, Япония и Германия стремятся к мировому лидерству в данной сфере, расходуя около 8 млрд. долларов в год (в 2005 г.) на исследования и создание новых технологий и рабочих мест (рис. 2).

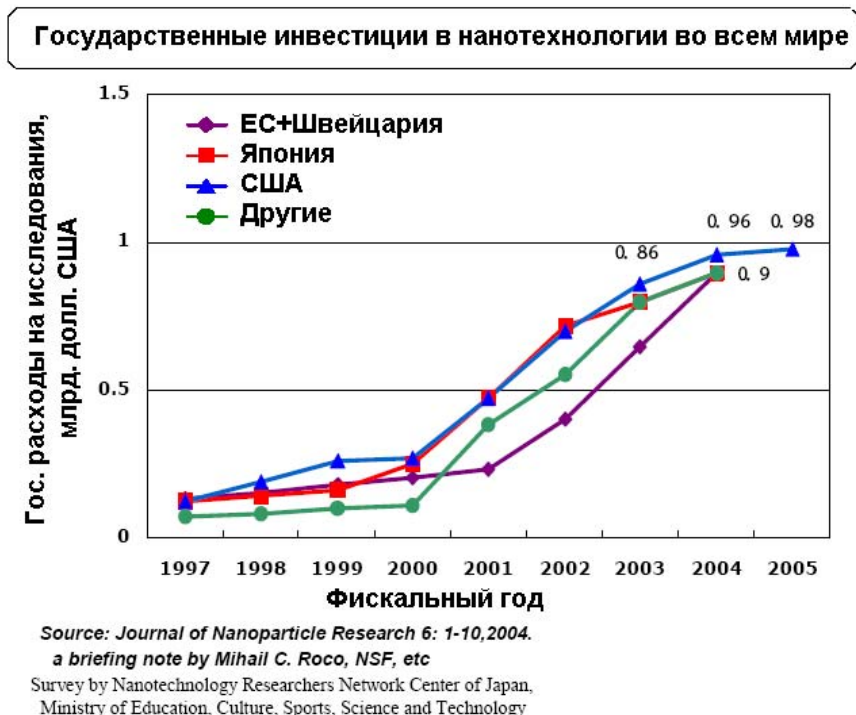
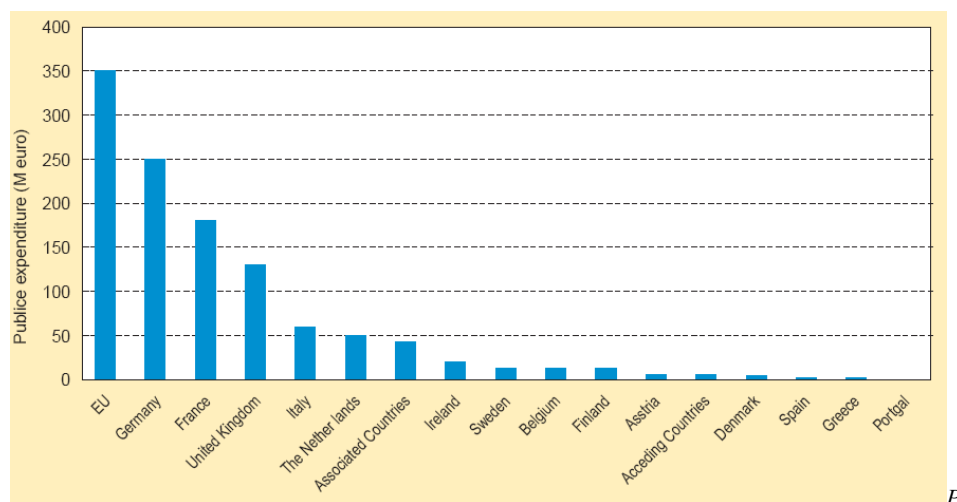


Рис. 2 Государственная поддержка фундаментальных исследований в области нанонаук и нанотехнологий [2].

Еще 2 млрд. расходуют страны остального мира. В США и Японии к государственным ассигнованиям добавляются расходы из местных бюджетов и вклады компаний, что увеличивает сумму в 2–2,5 раза. В США общая сумма финансирования научных разработок по нанотехнологиям близка к 3 млрд. долларов (в 2005 г.) Европейский Союз тратит около 1,1 млрд. евро (рис. 3). Выгода от реализации этих инвестиций ожидается весьма внушительная. По американским прогнозам к 2015 году валовой продукт нанотехнологий составит 1 трлн. долларов США, причем большая доля его будет приходиться на долю самих США. Ближайшими конкурентами США в последующие 10 лет будут Германия и Япония, поскольку фундаментальные разработки в этих странах быстро переходят в стадию коммерциализации, в том числе благодаря развитой индустрии нанотехнологического оборудования и хорошо налаженной системе подготовки специалистов с нанотехнологическим образованием.



ис. 3 Распределение государственных расходов на нанотехнологии в странах Европы [1].

Подготовка кадров средней, высокой и высшей квалификации имеет наибольший приоритет среди всех задач нанотехнологий на этом этапе. Так, среди достижений Нанотехнологической инициативы (НТИ) США за пять лет важнейшим названо создание системы образования и подготовки экспертов по нанотехнологиям. Система нанотехнологического образования закреплена в 5 сетях на базе университетов, национальных лабораторий и министерств. Под эгидой НТИ созданы 17 университетских центров нанотехнологий, при НАСА — 4, при министерствах энергетики и обороны США центры созданы на базе национальных лабораторий — 5 и 3, соответственно.

Таблица 1

Достижения НТИ США за период с 2000 по 2004 г.

| Область              | Достижения                                                                                                                                                                         |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Исследования         | Поддержка более 3500 проектов (университетов и институтов — более 350, частных компаний — более 250 в 2004 г.). Развитие работ и внедрение технологий идет быстрее, чем ожидалось. |
| Образование          | Более 8000 студентов и преподавателей в 2004 г. заняты в учебе по нанотехнологиям.                                                                                                 |
| Сети                 | Университеты, национальные лаборатории, агентства, департаменты объединены в 5 основных сетей (MCN, NNIN, OKN, DOE, и NASA). Более 40000 человек.                                  |
| Промышленность       | Среднесрочные и долгосрочные инвестиции. Участие крупных компаний. Около 1000 новых компаний США поддерживает уже более 6,000 патентов (две-третьи мировых) в 2004.                |
| Экономический эффект | Около \$1Тг в 2015 г. при ежегодном приросте более 25%.                                                                                                                            |

Система подготовки предусматривает не только выпуск квалифицированных ученых — разработчиков, но и экспертов, способных оценить опасность новых технологий и их продуктов для общества и окружающей среды.

В Украине, в частности в Национальной академии наук в 2003 году стартовала ведомственная программа “Наносистемы, наноматериалы и нанотехнологии”, трехлетнее выполнение которой позволило во-первых, произвести инвентаризацию работ и разработчиков нанотехнологий, улучшить кооперацию между учеными разных специальностей, поднять рейтинг украинской науки в этой области, организовать чтение нескольких лекционных курсов в различных ВУЗах, закупить несколько единиц уникального оборудования для центров коллективного пользования, например, Bruker ЯМР спектрометр и электронный микроскоп высокого разрешения JEOL 2100 F. Мультидисциплинарная общественность объединяет физиков, химиков, биологов, материаловедов, медиков и некоторых других, всего более 1000 исследователей.

Общее финансирование достигло более 8,5 млн. гривен (~1,45 млн. Euro) в 2005 г., то есть, менее 1% от бюджета НАН Украины. Примерно равную добавку дает финансирование международных грантов в области нанотехнологий, которая составляет около 1,5 млн. Euro / год. Этих средств едва ли достаточно для создания сколько-нибудь конкурентного продукта, учитывая трудности концентрации средств внутри Программы.

Программа НАН Украины развивается по 12 крупным заданиям, сформированным на основе существующей структуры НАН Украины с учетом предварительных результатов и опыта ключевых исполнителей:

1. Нанопизика и наноэлектроника.
2. Технологии многофункциональных наноматериалов.
3. Стрoение и свойства наноструктурных материалов.
4. Физико-химия поверхностных явлений. Бионаноматериалы: синтез и свойства.
6. Диагностика наносистем.
7. Атомно-молекулярная архитектура наносистем.
8. Физика полупроводниковых наноструктур.
9. Синтез и формирование наноструктур.
10. Коллоидные наноразмерные системы.
11. Тонкопленочные нанотехнологии соединения неорганических материалов.
12. Физика и технология наноматериалов, работающих в экстремальных условиях.

Для сравнения приведем тематику нанотехнологических исследований в Японии. Они проводятся в 10 направлениях:

Моделирование наноматериалов.

Технологии измерений в наноразмерном диапазоне и наноразмерного анализа.

Нанообработка, формование и технологии изготовления.

Технологии синтеза веществ и материалов.

Новые материалы с контролируемой наноструктурой.

Наноприборы и нанодатчики.

Наноэлектромеханические системы (NEMS) и их технологии.

Наноматериалы для энергетики и защиты окружающей среды.

Нанобиология.

Нанонауки для безопасного и стабильного общества.

В Европейском Союзе кооперативные усилия были сфокусированы при выполнении трех направлений в 6 Рамочной программе, стартовавшей в 2003 г.

Нанонауки и нанотехнологии — междисциплинарные фундаментальные исследования новых явлений, обусловленных размером наноструктур.

Многофункциональные материалы, основанные на знаниях — фундаментальные и прикладные исследования многофункциональных материалов, дизайн и технологии их изготовления.

Новые технологические процессы и устройства — создание интеллектуальных систем производства материалов и устройств, гибридных материалов, систем контроля опасностей и отходов производства, оптимизация жизненных циклов промышленных систем, интегрирование нанотехнологий для повышения качества и безопасности жизни.

Из приведенных данных видно, что независимо сформулированные в разных странах направления исследований совпадают или близки по содержанию, что открывает перспективы международного сотрудничества и интеграции. Фактор соответствия разработок в Украине и в других странах, глобальная интернационализация наноисследований и нанотехнологий в ведущих странах мира — все это есть необходимые предпосылки для Украины энергично развивать международный вектор кооперации с такими странами. Таких векторов может быть 5 — США, Европейский Союз (преимущественно Германия и Великобритания), Япония и Корея, а также КНР. Из перечисленных стран инвесторами и спонсорами проектов вероятнее всего будут США, Германия и Япония. Сотрудничество может оказаться весьма выгодным, если государство будет финансировать его при соответствующем менеджменте со стороны Украины. В этих же странах целесообразно провести стажировку по нанотехнологиям большого числа молодых исследователей с целью ускорения обучения новой дисциплине.

В табл. 2 приведен прогноз наиболее важных перспективных разработок в Японии и США, которые хорошо коррелируются с результатами опроса экспертов Украины.

Таблица 2

Прогноз реализации прорывных нанотехнологий в США и Японии на 20 лет.

| Срок массовой реализации | Срок реализации технологии | Темы                                                                                                                                                                                                               | Области использования                                                   | Рейтинг |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1                        | 2                          | 3                                                                                                                                                                                                                  | 4                                                                       | 5       |
| 2018                     | 2012                       | Сверхпрецизионные технологии (получения, обработки, анализа, тестирования, мониторинга на месте) с погрешностью в ангстрем, что достигается через новые лучевые технологии (ионная, электронная, лазерная, и пр.). | Производство. Нанобработка. Микрообработка материалов                   | 34      |
| 2019                     | 2013                       | Технологии формования и обработки с нанометровой точностью.                                                                                                                                                        | Нанотехнология материалов. Нанообработка, формование, и др. технологии. | 41      |

| 1    | 2    | 3                                                                                                                                                                                                                                                     | 4                                                                        | 5   |
|------|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2020 | 2012 | Крупногабаритные солнечные батареи на основе аморфного кремния с эффективностью более 20%.                                                                                                                                                            | Нанотехнология материалов. Новые материалы с контролем на наноуровне.    | 56  |
| 2020 | 2012 | Диагностические системы на основе биочипов, которые могут с высокой точностью диагностировать склонность к заболеванию раком и другими серьезными заболеваниями и обеспечивать информацией о необходимой обработке в течение очень короткого времени. | Нанотехнология материалов.<br>Нанобиология.                              | 66  |
| 2020 | 2013 | Технологии трехмерной атомно-молекулярной сборки.                                                                                                                                                                                                     | Нанотехнология материалов.                                               | 91  |
| 2021 | 2013 | Технологии сборки и создания оборудования со сверхмалым износом для самого широкого применения.                                                                                                                                                       | Нанотехнология.<br>Нанообработка, наносборка.                            | 50  |
| 2022 | 2013 | Производство водорода посредством фотокаталитического разложения воды под действием солнечного света.                                                                                                                                                 | Нанотехнология материалов. Материалы энергетики экологически безопасные. | 63  |
| 2022 | 2013 | Создание систем наноносителей, которые управляемы извне и способны доставлять лекарства и гены в заданные клетки в теле.                                                                                                                              | Нанотехнология материалов.<br>Нанобиология.                              | 100 |
| 2028 | 2018 | Технологии изготовления материалов с инновационными функциями и свойствами путем управляемой манипуляции на наноуровне, атомно-молекулярной сборкой или структурой материала                                                                          | Нанотехнология.<br>Нанообработка, наносборка.                            | 70  |
| 2020 | 2013 | Разработка новых систем вооружений и безопасности на основе нанотехнологий.                                                                                                                                                                           |                                                                          | 100 |

В перечень актуальных направлений инновационной деятельности, наиболее результативных в среднесрочной перспективе (3–5 лет), экспертами

включены 2 темы по нанопроблеме: “Создание наноструктурных композитов альтернативной энергетики, например, солнечные батареи, суперконденсаторы, оксидные топливные ячейки” (4,34 балла по 5-ти бальной системе) и “Освоение нанотехнологий в оптоэлектронике, средствах медицинской диагностики, в том числе, для рентгеновских томографов” (4,32 балла).

При оценке наиболее важных исследований, которые могут серьезно повлиять на экономическое и социальное развитие страны в долгосрочной (15–20 лет) перспективе, эксперты на первое место поставили направление “Разработка нанобиотехнологий и развитие материаловедения для медицины (биоматериалы, совместимые с человеческим организмом), создание комплекса инструментов и элементов устройств и приборов медицинского назначения. Разработка новых медицинских диагностических систем” (4,64 бала). Второе место (4,42 балла) за направлением “Разработка наноприборов, нанороботов (наноботов), в том числе для хирургических операций в сосудах и отдельных клетках организма”.

Из представленного списка виден значительный потенциал для сотрудничества с развитыми странами. Важно украинской стороне финансировать соответствующие проекты хотя бы на среднеевропейском уровне.

### **Проблемы, сдерживающие развитие и реализацию нанотехнологий в Украине**

Недостаточная база знаний и подготовленных специалистов. Все развитые страны интенсивно готовят молодых специалистов для нанотехнологической деятельности (включая менеджмент), в Украине все это находится в зачаточном состоянии.

Недостаточная инструментальная база нанотехнологий. Сотни фирм за рубежом разрабатывают новую экспериментальную и технологическую аппаратуру, включая проектирование чистых лабораторий и цехов с высоким уровнем автоматизации и роботизации. В Украине в стандарте “High Tech” работают единичные лаборатории.

Относительная дороговизна новых технологических решений: дорогое сырье, технологическое оборудование, системы тестирования и сертификации продукта.

В Украине отношение к нанотехнологиям двоякое: в среде ученых большая часть специалистов высшего уровня признают необходимость создания и развития конкурентоспособных нанотехнологий и пытаются создавать интеллектуальный и материальный продукт. Значительная часть ученых полагает, что нанотехнологии — явление временное, которое мало что даст и скоро сойдет на “нет”. Среди предпринимателей понимание актуальности нанотехнологий не достигнуто вследствие отсутствия информационной среды и специальных образовательных программ в вузах по данной дисциплине и смежным специальностям. Ни один из ВУЗов Украины не ведет планомерной подготовки по курсам нанонаук и нанотехнологий. Для преодоления этой инерции в бизнесе, образовании и науке нужно осуществить хотя бы минимальные меры.

### **Минимальные необходимые меры для реализации нанотехнологий в Украине**

Ключевая двуединая задача: развить образование в области нанотехнологий и технически переоснастить лаборатории.

Создать Государственную Мультидисциплинарную Программу “Нанонауки и нанотехнологии” и через Фонд фундаментальных исследований локализовать средства в размере 150–170 млн. грн/год на ближайшие 5 лет. Часть средств направить на сотрудничество со странами-участниками 7 Рамочной Программы ЕС и на двухсторонние программы с Японией, Германией и США.

Программу ув'язати з другими глобальними пріоритетними програмами розвитку науки і технології в Україні: здоров'я нації, чистої оточуючої середовища, нових енергодобуваючих і енергосберегаючих технологій, забезпечення безпеки країни, біотехнологій в сільському господарстві. В провідних ВНУ України організувати підготовку студентів по курсам “Наноматеріали”, “Нанотехнології” і створити 3–4 першокласно оснащених спільних (МОН-НАНУ) навчально-наукових центрів (наприклад, в Києві, Харкові, Донецьку і Львові) для підготовки магістрів, спеціалізуються по матеріалознавству і нанотехнологіям. Бюджет кожного центру покласти не менше 20 млн. грн/рік, з якого не менше 80% буде витрачатися на обладнання і облаштування навчання і науково-дослідницької справи. Купити і випустити підручники по спеціальності “Нанонауки і нанотехнології”.

Всюди розвивати міжнародну кооперацію по нанотехнологіям і вести підготовку молоді за кордоном.

Закупати дослідницьке обладнання, створювати нову експериментальну і технологічну апаратуру в стандарті “High Tech”. Привертати кошти міністерств, місцевих бюджетів, національних і зарубіжних інвесторів, наприклад, для потреб захисту екології міст, медичного обслуговування населення.

*Приведены сведения о состоянии инвестиций в развитие нанотехнологий в мире, основных направлениях программы фундаментальных исследований в области нанотехнологий и наноматериалов НАН Украины в сравнении с аналогичными программами исследований в США, Японии и Евросоюзе. Даются предложения о мерах по развитию нанотехнологий в Украине.*

*Ключевые слова: наноматериалы, нанотехнологии, Украина, США, Япония, Евросоюз, программы исследований.*

*Data about position of investments development of nanotechnologies in the world were demonstrated. The main directions of fundamental research investigations in the domain of nanomaterials and nanotechnologies compare with the analog programs in the USA, Japan and EU. Proposals for development of nanotechnologies in Ukraine are shown.*

*Keywords: nanomaterials, nanotechnologies, Ukraine, USA, Japan, EU, programs of investigations.*

1. T. Kishi, Materials Science Outlook in 2005, NIMS, Tsukuba, JAPAN P. 2-10
2. Mid- and Long-term Research and Development Strategies for Nanotechnology/Materials Science Field in Japan. //Report to Nanotechnology/Materials Science Committee, Subdivision on R&D Planning and Evaluation, Council for Science and Technology, MEXT – 2005.

**Д. А. Левина\*, Л. И. Чернышев**

## **ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Представлені основні пріоритети європейської науки про матеріали, викладені в “Білій книзі з матеріалознавства”, яка підготовлена провідними європейськими вченими. Показані напрямки досліджень металів та сплавів, передової кераміки, полімерів та композитів на їх основі. Наведено систему цілей науково-технологічного розвитку матеріалознавства в Україні.*

*Ключові слова: пріоритети розвитку, європейське матеріалознавство, метали, сплави, передова кераміка, полімери, композити, науково-технологічні цілі матеріалознавства в Україні.*

В начале третьего тысячелетия человечеству для улучшения качества жизни, уменьшения зависимости от природных ресурсов, снижения негативного воздействия на окружающую среду требуется качественно новый, основанный на знаниях, подход к технологическим проблемам. Мир стоит на пороге революционных изменений в науке и технологии, которые повлияют на все аспекты человеческой жизни. Безусловно, эти изменения в значительной степени затронут материаловедение, а также все отрасли, связанные с технологией материалов и их использованием.

Человечество нуждается в успешном развитии материаловедческой науки, без которой невозможно решение таких сложных проблем, как экологическое загрязнение, сокращение природных ресурсов, перенаселение, борьба с болезнями.

Общество Макса Планка — одна из самых известных, авторитетнейших во всем мире материаловедческих организаций Западной Европы — подготовило Европейскую “Белую книгу по материаловедению” (European White Book on Fundamental Research in Materials Science), в которой были намечены основные направления и тенденции развития науки о материалах в ближней и отдаленной перспективах, сфокусировано внимание на потребностях общества в новых материалах, а также на современных возможностях их “конструирования” и разработки.

В создании этой книги приняли участие более 100 ведущих ученых-материаловедов, главным образом, из Европы, но были привлечены также эксперты из США и Японии. Координировал этот проект Институт металловедения Макса Планка (Max-Planck Institut für Metallforschung, Штуттгарт, Германия).

Для успешного развития материаловедения, как показывает опыт, необходимы глубокие фундаментальные исследования в области физики, химии, механики, физической химии, биологии и других наук. Трудно переоценить влияние, которое оказали такие революционные результаты фундаментальных исследований в физике, как, например, открытие рентгеновских лучей, позволивших заглянуть внутрь атомной структуры вещества, раскрыть атомные механизмы, контролирующие его поведение в различных условиях, или открытие явления сверхпроводимости. Такие открытия становятся базой для развития последующих прикладных исследований.

---

\*©Левіна Діана Анатоліївна, кандидат фізико-математичних наук, працює в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України з 1968 року, старший науковий співробітник лабораторії інформатики та міжнародного співробітництва. Напрями роботи — науково-організаційні дослідження, прогнозні розробки.

Чернышев Леонид Иванович, 1941 року народження, кандидат технічних наук, працює в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України з 1964 року, завідуючий вищезгаданою лабораторією. Напрями роботи — порошкова металургія, організація міжнародного співробітництва.

К сожалению, одной из особенностей фундаментальных исследований есть их непредсказуемость результатов конкретных проектов и времени, которое потребуется для достижения положительных результатов.

Особенностью фундаментальных исследований, результаты которых обещают большой прогресс для материаловедения в ближайшем будущем, должен быть поиск неизвестных до сих пор физико-химических явлений и создание на этой основе новых многофункциональных, “разумных”, био-, наноструктурных, сверхчистых и других материалов, столь необходимых для развития современной техники.

Если в прошлом основной задачей материаловедения было развитие теоретических представлений о механизмах процессов и их количественное описание, то сегодня необходимо аккумулировать и обобщить информацию о большом количестве электрических, магнитных, оптических, механических и термических явлений, описанных в терминах классических или квантовых представлений науки о конденсированных состояниях материи. Для материаловедения в ближайшие десятилетия будут характерными управление и контроль процессов на наноразмерном (10–9 м) и фемтосекундном (10–15 с) уровне. На рис. 1 представлены приоритетные направления фундаментальных материаловедческих исследований.

Крайне необходимым для создания базовых технологий и для возможности управления механическими, термическими, химическими и другими свойствами многокомпонентных сплавов, керамики, композитов, материалов с наноразмерными компонентами является дальнейшее углубление наших представлений о строении материалов и природе процессов, которые в них происходят.

Приобретет еще большую актуальность изучение явлений, происходящих на поверхности и на межфазных границах, поскольку большинство процессов в материалах носят кооперативный характер и в значительной мере зависят как от размера самой системы, так и от наличия и состояния поверхности и межфазных границ.

Большой потенциал имеет создание и изучение малоразмерных систем, таких, например, как коллоидные, биомиметические (материалы, похожие по структуре на естественные биологические объекты) и биоматериалы (имплантаты, биосенсоры и т. п.), которые найдут широкое применение как многофункциональные материалы. Значительный научный и технологический интерес для исследований имеет управление процессами, которые происходят в материалах при их обработке во временных интервалах порядка пикосекунды и менее. Так, сверхбыстрое переключение магнитных доменов в искусственных структурах планируется использовать в новых информационных технологиях.

Важным научным материаловедческим направлением является изучение поведения материалов в экстремальных условиях: при высоком давлении, высокой температуре, а также в больших электрических и магнитных полях.

Исследования в области синтеза и обработки материалов имеют целью усовершенствование или разработку новых методов изготовления материалов, существенное повышение их свойств, снижение стоимости их промышленного производства. Основными направлениями здесь прогнозируются:

- сквозной по всему технологическому циклу контроль состава, структуры и свойств материала;

- внедрение водорастворимых химических технологий для реализации недорогостоящих экологически чистых методов синтеза;

- быстрое формование с использованием химических реакций для получения изделий из новых материалов;

- конструирование материалов во всех размерных масштабах, от атомного до макроскопического;

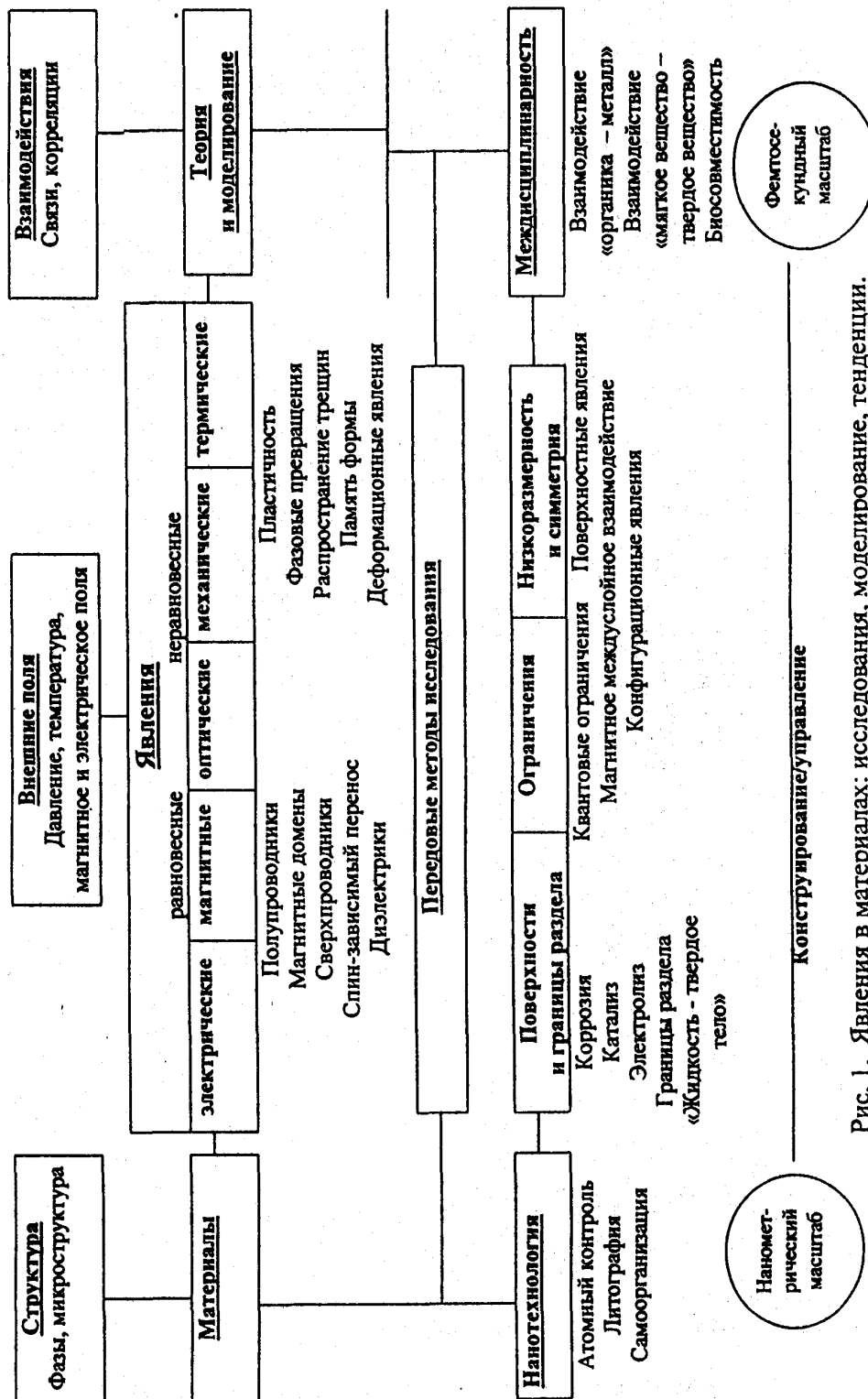


Рис. 1. Явления в материалах: исследование, моделирование, тенденции.

компьютерное моделирование сложных явлений для изучения и управления процессами синтеза;

нанесение тонких пленок и покрытий для повышения свойств и увеличения жизненного цикла работы конструкций;

использование достояния химии сверхкритических жидкостей для изготовления новых материалов, в том числе и наноматериалов, таких как оксиды, нитриды и металлы с контролируемой формой и размером кристаллов в интервале от микро- до наноразмеров.

Базовые исследования будут проводиться в области выращивания кристаллов, осаждения из паровой фазы, спекания, фазовых превращений и реологии, будут разрабатываться оптимальные режимы и осуществляться сравнительные эксперименты разных методов синтеза.

При разработке методов синтеза и обработки материалов приоритетными являются:

их миниатюризация;

синтез и обработка биомиметиков;

создание комплексных структур из нано- и мезоблоков, в том числе и самоорганизующихся;

инженерия поверхности и границ как средство улучшения и оптимизации всех видов материалов;

дальнейшее распространение моделирования процессов синтеза и обработки, которое уже заменило традиционный метод “проб и ошибок”;

автоматизация процессов синтеза и обработки, особенно наноматериалов, которые требуют высокой точности.

Прогресс в материаловедении тесно связан с достижениями передовых методов исследования атомного и электронного строения материалов на наноуровне, а также с изучением, распознаванием и количественным анализом явлений и процессов в конденсированном состоянии.

В ближайшие десятилетия предполагается создание необходимых для таких исследований электронных микроскопов сверхангстремного и сверхэлектронвольтового разрешения; рентгеновских дифрактометров с пространственным разрешением 10 нм.

Для привлечения крупных инвестиций в материаловедение и материалопроизводящую промышленность необходим комплекс мероприятий, направленных на то, чтобы помочь промышленности, общественности и политикам признать важность новых материалов для будущего технологического развития.

Тесный контакт университетских коллективов с промышленными коллективами является важным фактором успешного развития материаловедения в США. Этому успеху в значительной мере способствуют и превосходные лаборатории при таких крупных компаниях, как Du Pont, IBM, AT&T, Corning, Exxon. Однако эта благотворная традиция, к сожалению, не развивалась в Европе. Более того, здесь не используются экономические стимулы для исследователей превращать свои научные результаты непосредственно в новую продукцию.

Еще недавно материаловедение было самостоятельной наукой, развивающейся по достаточно изолированным друг от друга направлениям, таким, например, как полупроводники, керамика, металлургия и др. Но ситуация непрерывно меняется, и сегодня оказывается более плодотворным междисциплинарный подход к исследованиям, когда в конечный результат вносят вклад ученые различных отраслей науки — физики, химики, биологи, а также инженеры разных специальностей.

Очень часто оригинальные плодотворные идеи возникают на стыках научных дисциплин. Например, интересные мысли нередко у молодых исследо-

вателей, у которых еще не установился образ мышления, ориентированный на определенную научную дисциплину, у опытных ученых, перешедших из одной научной дисциплины в другую либо при общении ученых разных научных профилей. Поэтому следует устранять административные барьеры, препятствующие перемещению ученых из одной научной дисциплины в другую или из одного учреждения в другое, из одной страны в другую.

При решении сложных материаловедческих задач большую роль должны играть центры материаловедения и технологии, в которых собраны научные коллективы из материаловедов, физиков, химиков, биологов, компьютерщиков и инженеров. Удачными примерами объединения усилий ученых различного профиля могут служить Международный исследовательский центр науки и технологии полимеров при университете в Ливерпуле и Международный исследовательский центр сверхпроводимости при университете в Кембридже.

Большие возможности для кооперирования ученых и специалистов различного профиля открывает Интернет. Целесообразно создать в этой системе специальный международный регистр ученых и инженеров, работающих в области материаловедения, для облегчения установления контактов и поиска экспертов и партнеров по любому направлению материаловедения. Для этого могут быть использованы и созданы новые сети (e-Networks), подобные той, которая была разработана Федерацией европейских материаловедческих обществ (Federation of European Materials Societies, FEMS).

Моделирование является эффективным средством междисциплинарного характера для: прогнозирования структуры и свойств новых материалов, в том числе нано- и биоматериалов; оптимизации решения проблем выбора материалов для конкретных применений; моделирования процессов синтеза, обработки и формирования структуры для получения необходимых свойств материалов; интегрирования многомерных подходов и концепций к материаловедческим проблемам на электронном, атомном, молекулярном и континуальном уровнях; исследования явлений, которые трудно поддаются экспериментальному изучению; решения проблем снижения стоимости и уменьшения времени разработки материалов и их внедрения в практику.

Для успешного развития этих работ потребуются суперкомпьютеры с большим объемом памяти, высоким быстродействием и с соответствующим программным обеспечением, размещенные в различных лабораториях, но объединенные в единую сеть. Уровень материаловедения сегодня позволяет “конструировать” структуру материала на атомном и молекулярном уровне для получения определенных свойств. Примером такого “конструирования” может быть создание фуллеренов, нанотрубок, различных биоматериалов. Области применения новых материалов весьма разнообразны (см. рис. 2).

Задания, стоящие перед исследователями всех классов материалов, носят двойственный характер. С одной стороны, целесообразным является усовершенствование существующих материалов (таких, например, как стали) путем оптимизации микроструктуры и состава (например, с использованием микролегирования). С другой стороны, необходимо создание новых материалов, особенно для новых применений.

Кроме того, следует отметить, что промышленность чаще всего требует разработки материалов, отвечающих, как правило, только техническим требованиям, обусловленным их эксплуатацией, без достаточного внимания к вопросам экологии, экономики, безопасности и эффективности. В будущем при создании новых или усовершенствовании старых материалов должен осуществляться комплексный подход с учетом этих аспектов.

Рассмотрим кратко состояние, особенности и тенденции разработок, характерные для конкретных классов неорганических материалов.

*Металлические материалы* благодаря своим механическим свойствам и надежности в широком температурном интервале обладают большим потенциалом для применения и развития в будущем. Металлы, сплавы и композиционные материалы с металлической матрицей (ММК) по-прежнему представляют собой доминирующую во всем мире группу конструкционных и функциональных материалов. Основные проблемы этого класса материалов сводятся к созданию научных основ и разработке:

- легких конструкционных материалов и технологий изготовления деталей из них;
- самоорганизующихся микроструктур;
- материалов, толерантных к дефектам структуры;
- “разумных” материалов;
- специальных материалов, работающих в экстремальных условиях комплексному изучению процессов деформации и разрушения.

Исследования должны быть сфокусированы на решении ряда ключевых научных вопросов, среди которых первостепенным является оптимизация и способы управления микроструктурой.

Особого внимания заслуживает изучение межзеренных и межфазных границ в металлах и ММК, в значительной степени определяющих структуру и свойства этих материалов. С большой вероятностью можно ожидать существенного прогресса в фундаментальных представлениях и технологиях, связанных с наличием высокой плотности гомо- и гетерофазных границ в этих материалах. Только концепцию можно реализовать, создав сложную объемную перколяцию границ, различных слоистых систем, бамбукообразных структур и т. п. Внимание исследователей целесообразно сконцентрировать на электронном, атомном и макроскопическом аспектах механизмов образования и движения границ в системах типа металл/металл, металл/керамика и металл/полимер.

Процессы получения материалов и их обработки часто являются определяющими для “конструирования” микроструктуры и формирования свойств сплавов и ММК. Назовем кратко основные темы для исследований в этой области:

- самоорганизация и самоконструирование микроструктуры с желаемыми свойствами;

- слоистые и градиентные структуры;
- сверхпрочные металлические композиты;
- металлические пены;
- наноразмерные частицы: получение, самоорганизация;
- получение толсто- и тонкопленочных наноструктурных материалов;
- интерметаллиды: сочетание высокой прочности, пластичности и ползучести, вопросы усталостного сопротивления, коррозионной стойкости;
- получение in-situ наноструктурных материалов с использованием деформации, металлургических методов, осаждения и диффузии;

- высокотемпературные сплавы и изделия для работы в экстремальных условиях: материалы для турбин, космического использования, а также для применения в агрессивных средах;

- изучение ранее неизвестных необычных комбинаций разнообразных металлов и микроструктур, которые могут привести к разработке абсолютно новых материалов с полезными свойствами;

- процессы соединения материалов.

Особого внимания в рассматриваемом классе материалов заслуживают ММК.

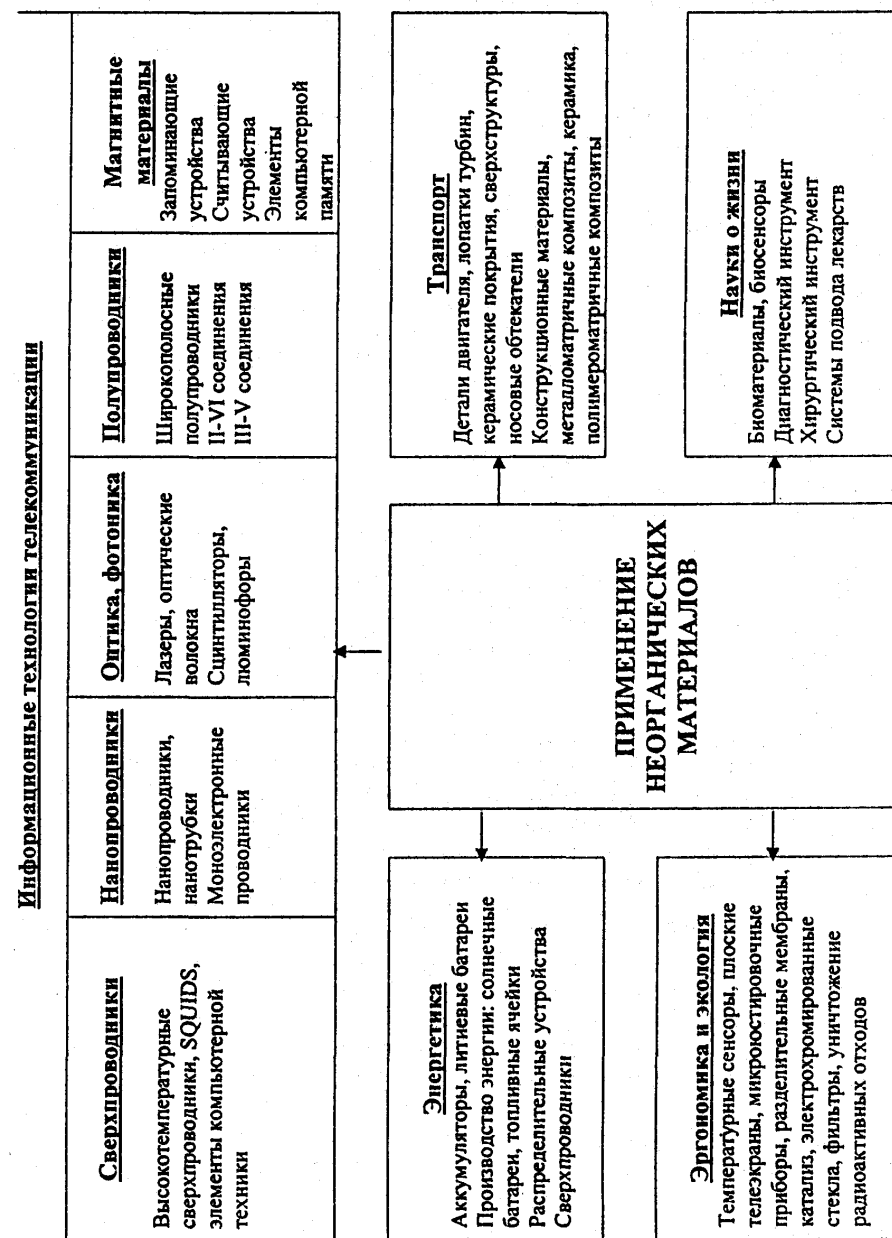


Рис. 2 Виды и области применения неорганических материалов.

Упрочнение таких металлов, как алюминий, медь, магний, за счет введения большого объема карбидных, оксидных или боридных фаз можно осуществить, только создавая композиционные материалы, поскольку растворимость углерода, кислорода и азота в расплавах этих металлов (кроме кислорода в меди) является очень низкой. Создание композитов позволяет существенно изменять свойства металлических материалов, например, превзойти удельный модуль упругости 26 Дж/кг, характерный для большинства инженерных материалов. В композитах возможно создание уникальных комбинаций свойств, например низкого теплового расширения в сочетании с высокой теплопроводностью, что очень ценно для элементов электронных схем при их сборке.

В ряде случаев в ММК удается достичь сочетания исключительных свойств. Например, композит с алюминиевой матрицей, пространственно упрочненной волокнами Nextel, имеющий плотность, немного превышающую  $3 \text{ г/см}^3$ , обладает пределом прочности при растяжении вдоль волокон  $1,5 \text{ ГПа}$ , поперек волокон —  $200 \text{ МПа}$ , пределом прочности при сжатии —  $3 \text{ ГПа}$ .

К традиционным технологиям получения этих материалов относятся активно развивающаяся в мире как традиционная, так и специальная порошковая металлургия, в том числе жидкофазное спекание, диффузионное связывание, инфильтрация под давлением, литье. Как альтернатива этим технологиям для образования упрочняющих элементов и/или матрицы могут использоваться химические реакции в прекурсорах композитов *in-situ*.



Рис. 3. Передовая керамика: приоритеты, цели и дизайнерские концепции.

Следует расширить и углубить изучение упрочняющих фаз и механизмов упрочнения ММК. Актуальными являются разработки технологии получения высокопрочной недорогой керамики. В результате этих исследований прочность алюминия, упрочненного волокнами оксида алюминия, за прошедшее десятилетие удалось удвоить.

Важным аспектом продолжают оставаться обработка и сварка ММК для многих применений, а также удлинение сроков службы деталей машин, изготовленных из этих материалов.

В настоящее время большинство работ сосредоточено на композитах с алюминиевой матрицей, но для ряда применений, например в электронике, очень важными являются композиты с медной матрицей.

*Передовая керамика* (рис. 3), особенно функциональная, в течение нескольких последних десятилетий являлась предметом активного изучения. Исследователей привлекали ее огромные потенциальные возможности, базирующиеся на ее уникальных диэлектрических, ферро-, пьезо- и пирозлектрических, магниторезистивных, ионных, электронных, сверхпроводящих, электрооптических, газочувствительных свойствах.

Проводятся также интенсивные исследования конструкционной керамики. Термическая, химическая и механическая стабильность многих оксидных и не оксидных соединений открывает новые возможности конструирования микроструктуры и контроля над дефектами. Ожидается достижение уникальных прочностных свойств керамических материалов в сочетании с высокой надежностью, что так необходимо для ответственных применений. Кроме того, сочетание термических, изоляционных и механических свойств делает перспективным использование керамики в микроэлектронике и силовых полупроводниковых устройствах. Керамика играет решающую роль в преобразовании энергии, мониторинге окружающей среды, информационных технологиях, авиационной и космической технике, энергетике, транспортных системах, медицине и многих производственных технологиях.

Есть основания предполагать, что различия между функциональной и конструкционной керамикой будут стираться при дальнейшей разработке “умных” материалов, нано- и биокерамики. Новые концепции проектирования материалов, такие как биомимикрия, гиперорганизация, комплексная композиционная архитектура и нанотехнологии, в сочетании с компьютерным моделированием обещают передовой керамике большое будущее. Исследования в области керамики в ближайшем будущем будут направлены на:

разработку научных основ технологических процессов получения и обработки керамических материалов и изделий, их миниатюризацию;

создание новых материалов с высокими характеристиками, которое базируется на управлении структурой на атомном уровне и использовании недорогих, экологически чистых методов синтеза. Ожидается, что новые керамические материалы с непривычными свойствами найдут широкое применение в электронике, фотонике, лазерной и записывающей технике, сонарах, сенсорах, дисплеях, инфракрасных детекторах и т. п.;

создание новых композиционных материалов с керамической матрицей, которое открывает перспективу повышения функциональности и надежности материалов. Такие “умные” комбинации керамики с другими материалами могут иметь свойства, намного превосходящие таковые у существующих ныне материалов, и значительно расширить использование таких композитов как для конструкционных, так и для функциональных применений;

разработку нанотехнологий и миниатюризацию, расширение исследований на мезо- и наноуровнях, которые, как предполагается, приобретут чрезвычайную важность на протяжении ближайшего десятилетия. Ожидается, что уменьшение размера элементов микроструктуры керамики и керамических композитов позволит открыть целый ряд до сих пор неизвестных явлений, которые, в свою очередь, создадут новые области применения материалов (сенсоры, биоматериалы и т. п.);

разработку методов соединения керамики с другими материалами.

Технологии получения керамики, как правило, базируются на методах порошковой металлургии, включающих получение заготовок, их формование и спекание. Кроме того, используются иные методы, например методы химического и физического осаждения, метод выращивания кристаллов или монокристаллов, напыления тонких или толстых пленок и др. Синтез качественных керамических порошков, улучшенный контроль их химических и физических свойств позволяют получать высокие воспроизводимые свойства изделий, например механическую прочность  $ZrO_2$ , равную 1000 МПа.

Одной из определяющих характеристик исходных порошков является размер их частиц. Использование наноразмерных частиц позволяет снизить температуру спекания и приводит к существенному улучшению свойств спеченных изделий. Поэтому необходима разработка технологий производства массивных изделий из нанопорошков. Для получения композиционных материалов с керамической или иной матрицами. Все это требует производства на коммерческом уровне нанопорошков или гомогенных смесей порошков со строго контролируемыми химическими и физическими (в частности, поверхностными) свойствами.

Достигнутые за последнее десятилетие успехи в исследованиях позволили совершить несколько технологических “прорывов”. Так, разработка новых способов формования, например, скоростного тиражирования или направленного литья, позволила сконструировать сложные структуры, обладающие желаемыми свойствами. Методы скоростного тиражирования (стереолитография, трехмерная печать, непрерывная струйная печать, избирательное лазерное спекание и др.) позволяют получать изделия по форме и размерам, близким к окончательным, непосредственно с электронного шаблона. В методе направленного литья использованы физико-химические законы взаимодействия между частицами в суспензиях, приводящего к превращению тонко диспергированной суспензии в связанную заготовку.

В области спекания керамики приоритетным является создание моделей и теоретических представлений для количественного прогнозирования микроструктурной эволюции при спекании (особенно наноразмерных частиц). Крайне важным является формирование микро- и мезоструктуры, а также прецизионное формование очень мелких (миллиметрового масштаба) изделий. При разработке технологий изготовления керамики следует сфокусировать внимание на управлении структурой на всех размерных уровнях, начиная с размеров частиц и заканчивая макроскопическими размерами изделия. Роль такого тотального контроля традиционно недооценивалась, вследствие чего не удавалось существенно улучшить свойства керамических изделий. В этом контексте создание новой керамики следует базировать на новой концепции структурной организации на всех размерных уровнях, контролируя морфологию и распределение различных строительных элементов частиц, волокон, слоев, границ и т. п.

Вопросы поверхностной обработки керамики, включающей осаждение тонких керамических пленок и нанесение толстых керамических покрытий, представляют большой интерес для разработчиков и потребителей керамических материалов. Необходимы фундаментальные исследования механизмов зарождения и роста кристаллов, поверхностной морфологии, распределения напряжений и др.

Расширение производства и применения керамики, очевидно, потребует значительных начальных расходов. Однако преимущества керамических материалов — легкость, высокая жаропрочность, коррозионная стойкость, высокие функциональные характеристики, более продолжительное время эксплуатации, чем у традиционных (иногда даже более дешевых) материалов — в целом дадут существенный экономический эффект.

В настоящее время лидирует в разработке и внедрении керамических технологий Япония.

Особо остановимся на *материалах химического производства*. В 21-м веке химия, подобно биологии, будет одной из областей, которая достигнет высокого уровня развития. В химии твердого тела и в нанохимии уже сегодня успешно применяется молекулярный подход при создании новых материалов. Химики могут сконструировать и изготовить практически любое молекулярное тело — от отдельных молекул до кластеров или даже наноразмерных частиц, наноламинарных соединений или нанотрубок.

В течение последнего десятилетия исследования в области химии неорганических материалов были сосредоточены на нескольких группах материалов. Важнейшие открытия касались высокотемпературных сверхпроводников, фуллеренов  $C_{68}$  и  $C_{70}$  (а также связанного углерода в неорганических фуллеритах), оксидов марганца с гигантским магнитным сопротивлением, мезопористых твердых тел с каталитическими или абсорбционными свойствами. Исследования в области химии неорганических материалов должны концентрироваться на достижении таких целей: разработке методов синтеза новых или улучшении свойств известных соединений; открытии новых фаз с заданными кристаллохимическими свойствами; полном химико-структурном изучении новых фаз.

В области химии твердого тела в ближайшие годы ожидается достижение значительных успехов в таких направлениях, как:

синтез многих органических молекул и их структурных агрегаций;

соединение металлокомплексов;

синтез органических или металлоорганических прекурсоров на основе функциональных наноразмерных блоков, ответственных за магнитные, электрические, оптические или каталитические свойства.

Предполагается, что основой для создания новых материалов станет разработка органических блоков и темплетов (поверхностно-активных веществ, полимеров, органических гелеобразователей, многофункциональных органических связующих, биополимеров и др.).

Полимеры находят все большее и большее применение, а химическая промышленность увеличивает объемы их производства. Полимеры используются вместо металлов, стекла, керамики, дерева или бумаги или в комбинации с ними. Потребление полимеров на душу населения в Северной Америке, Европе и Японии за 20 лет с 1980 до 2000 года возросло вдвое: с 43 до 86 кг/чел. Однако, хотя известно большое количество видов полимерных материалов, широко используется всего несколько из них. На рис. 4 представлены приоритеты исследований в области полимеров. Получение однородных полимеров или группы сополимеров, в том числе функциональных, методом управляемой полимеризации за счет свободных радикалов, так называемая “свободнорадикальная полимеризация”, расширяет возможности производства новых мономеров и создания разнообразных материалов. Контролируемая по объему “свободнорадикальная полимеризация” остается главным направлением, на котором следует сконцентрировать усилия исследователей. Сочетание управляемой “свободнорадикальной полимеризации” с полимеризацией в эмульсии (или в другой наноструктурной среде) позволяет получать материалы с управляемыми структурными параметрами при использовании простых водных составов. Перспективы недорогого промышленного производства полимеров открывает возможность при полимеризации под давлением конструировать полиолефины с контролируемым разветвлением либо содержащими определенное количество полярных мономеров. Для этих процессов актуальным является поиск недорогих высокопроизводительных катализаторов.

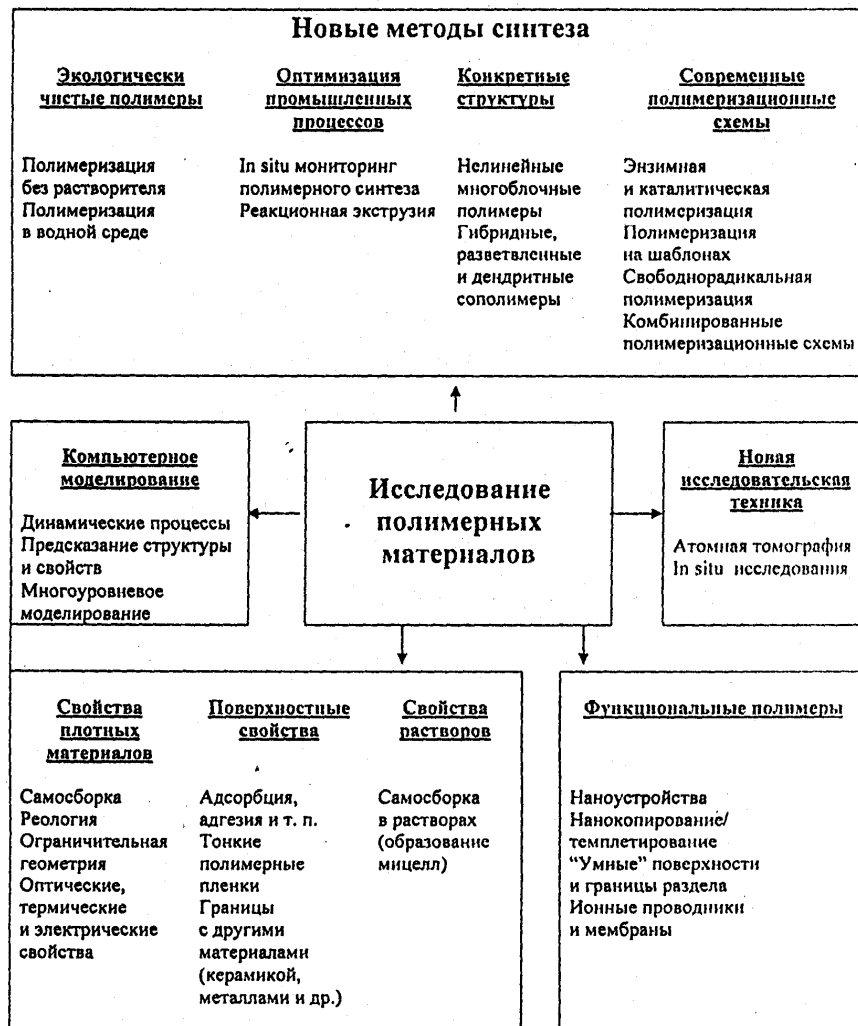


Рис. 4. Приоритетные направления исследования полимерных материалов.

Для синтеза полимеров различных химических модификаций потребуются широкие исследования в области химии расплавов. В этом аспекте перспективным представляется изучение процессов полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода. Особую роль должны играть исследования синтеза полимерных биоматериалов с контролируемыми характеристиками, значение которых будет быстро возрастать.

В области *биоматериалов* приоритными направлениями научных исследований будут:

- разработка представлений о фундаментальных механизмах взаимодействия биоматериала с живой клеткой и установление количественных связей между характеристиками поверхности материала и поведением клетки;
- разработка "умных" биоматериалов, способных ощущать биореакции и реагировать на них соответствующими биологическими сигналами;
- оптимизация систем надежного соединения костей с костными протезами;
- оптимизация архитектуры и микроструктуры синтетического каркаса, используемого для трехмерной регенерации живой ткани;

разработка систем, которые облегчают локальную доставку генов к пораженным живым тканям.

*Концепции нанотехнологий* лежат в основе будущего материаловедения. Уже сейчас есть возможность создания послойных атомных конфигураций, которые, в свою очередь, обеспечат абсолютно новые свойства уже известных материалов. Наноматериалы создаются и используются в разных формах: в виде нанопорошков, коллоидов, тонких пленок и покрытий, мультислоев и структурированных систем от нанолент и точечных наноструктур в полупроводниковых системах до нанопористых фильтров, изготовленных из полимеров. Сегодня уже известно о наноструктуре полупроводниковых, магнитных, сверхпроводящих, органических и даже биологических материалов. Наука о наноматериалах оперирует несколькими основными факторами, которые в совокупности обуславливают новые свойства и области применения этих материалов: масштабным фактором, то есть ограничением размеров объекта; взаимным расположением отдельных элементов наноструктуры; параметрами локального расположения атомов.

Нанотехнологии приведут к революционным изменениям во всех сферах жизни, начиная от производства и медицины и заканчивая компьютерными технологиями и средствами связи. На протяжении следующих нескольких десятилетий ожидается открытие многих новых и «умных» комбинаций материалов, молекул, атомов и ионов с необыкновенными и неожиданными свойствами, которые вызовут к жизни новые области их применения.

Уменьшение размеров зерен до определенной величины приводит к изменению обычного макроскопического поведения материала за счет новых спиновых и зарядовых основных состояний, новой электронной и магнитной поляризационной текстуры, новой динамики поляризационного реверса и переноса заряда. Этим объясняются значительные пограничные эффекты, влияющие на свойства материалов вблизи границ. Эти масштабные эффекты могут довольно точно контролироваться с помощью наномасштабной организации, например, в гибридных материалах свойства могут регулироваться с помощью изменения размеров их составляющих.

Среди приоритетов науки о наноматериалах наиболее важными являются такие:

разработка технологии получения наночастиц, квантовых структур, самоорганизующихся и нанобиомиметических материалов;

исследование возможных механизмов, которые приводят к самоорганизующимся наноструктурам;

изучение возможностей создания наноструктур с использованием наноразмерных органических компонентов и магнитных доменов для устройств с высокой плотностью записи и хранения информации и коммутации с максимальными скоростями, которые потребуются в будущем;

экспериментальные и теоретические исследования поверхностей раздела ферромагнетиков с полупроводниками и наноструктур, которые сохраняют электронную поляризацию; эти исследования будут способствовать дальнейшему прогрессу в спинотронике.

Такие работы приобретают особое значение для развития электронной техники в связи с тем, что в данное время существующие технологии, основанные на полупроводниковых материалах, достигли своего физического предела. Для преодоления этих барьеров необходимы серьезные, хорошо скоординированные исследовательские программы, основанные на новых идеях. Новые нанотехнологии являются основной частью этой стратегии. Например, наноматериалы открывают путь к новым устройствам для квантовых компьютеров, квантовой электроники, фотоники.



Рис. 5. Приоритетные направления исследований био- и биомиметических материалов на ближайшее десятилетие.

Создание материалов с квантовыми точками и цепочками заданного размера и конфигурации будет одним из приоритетных научных направлений наряду с оптимизацией структуры материалов и функциональных цепей из этих элементов для изготовления полезных устройств. Особое внимание будет уделено комплексным наносистемам, содержащим комбинацию неорганических и органических (или биологических) материалов. Простейшими примерами являются использование ДНК-наборов в качестве темплетов (шаблонов) для “самосборки” биологических молекул, а также отметка биологических молекул неорганическими наночастицами для отслеживания их прохождения сквозь мембраны и клетки.

Ожидается расширение исследований новых материалов в интересах многих отраслей. Отметим, на наш взгляд, наиболее перспективные.

*Електроніка, електротехніка і техніка зв'язи* зацікавлені в нових матеріалах з улучшеними електронними, магнітними і оптичними властивостями.

Науковою базою для управління цими властивостями являються фундаментальні дослідження електронної природи і закономірностей електронних кореляцій в матеріалах і відповідних структурах. На протязі останніх двадцяти років було відкрито багато нових явищ, таких як квантовий ефект Холла (КЭХ), гігантське магнітне опір (ГМО), високотемпературна суперпровідність. Сьогодні ці явища активно використовуються на практиці. Так, на основі КЭХ розроблено новий високопрецизійний стандарт для визначення одиниці опору в системі СІ; на принципі ГМО створено нові считувачі голівки твердих дисків; на основі високотемпературних суперпровідників розроблено нові суперпровідні пристрої.

Дослідження, результати яких будуть перспективними для використання в електроніці, повинні бути зосереджені на органічних напівпровідниках, наноструктурних матеріалах, квантових точках, напівпровідниках систем II-VI і III-V, а також на самоорганізуючихся системах.

Одразу ж перспективи відкриваються в використанні матеріалів в оптиці (лазерні і комунікаційні пристрої). Створено нові полімери і кераміка з властивостями, необхідними для новітніх оптичних застосувань. Як оцінюють експерти, результати продовжуваних робіт в цьому напрямку вже в найближчому майбутньому приведуть до створення нових комерційних продуктів.

Інтенсивне дослідження магнітних матеріалів почалося з відкриття гігантського магнітосопротивлення, унікальних магнітних властивостей тонких плівок, створення магнітних мультишарів і синтезу наночастиць. Дуже цікаві результати можуть бути отримані при дослідженні магнітних напівпровідників, при розробці методів перпендикулярної магнітної записи, при створенні магнітних записувачих матеріалів, магнітооптичних шарів, спинових затворів і молекулярних магнітів. Ця область матеріалознавства, пов'язана з нанотехнологіями, розвивається в тісному співробітництві експериментаторів і теоретиків на стику декількох наукових дисциплін.

Слід продовжувати активні пошуки нових високотемпературних суперпровідників. Появляються нові перспективи в зв'язі з недавнім відкриттям суперпровідності  $\text{MgB}_2$ , полімерів і заліза при високому тиску. В області електроніки, магнетизму і суперпровідності в найближчому майбутньому будуть актуальні дослідження з метою: оптимізації мікроструктури і підвищення критичної густоти струму; пошуку нових суперпровідників з низькою анізотропією і високою критичною температурою; розробки і удосконалення технології осадження тонких плівок; детального дослідження матеріалів в мікро- і наномасштабах.

Важливу роль в хімічних технологіях грають процеси каталізу. При розробці *нових каталітичних матеріалів* основними напрямками досліджень будуть вивчення на атомному рівні механізмів селективного окислення, асиметричного і комбінаторного каталізу, каталізу оточуючої середовища.

Експерти вважають цілорозумним для успішного розвитку цих робіт і використання їх результатів на практиці в Європі організацію тісного співробітництва академічних і промислових структур. Для концентрації зусиль і координації робіт в цьому напрямку необхідно створення міждисциплінарного Європейського інституту каталізу.

Актуальной является разработка *материалов для ядерных реакторов*. На протяжении последних тридцати лет разработкам новых материалов для ядерных реакторов не уделялось достаточного внимания, и в ближайшей перспективе именно материаловедческие аспекты ядерной энергетики должны стать предметом активного изучения.

В области *материалов для транспорта* основными направлениями развития являются: разработка методов анализа комплексных систем; создание материалов повышенной надежности и материалов, способных к «самовосстановлению»; разработка легких сплавов; разработка “умных” материалов, обеспечивающих максимальный комфорт для пассажиров.

Большие перспективы для материаловедения открывает возможность *исследования материалов в космосе*. Эти исследования позволяют изучать процессы, которые происходят в условиях микрогравитации. Их проведение является достаточно дорогим, поэтому осуществлять их целесообразно в рамках единой европейской программы.

“Белая книга” не только определяет приоритеты развития европейского материаловедения, но и намечает пути преодоления его отставания по некоторым направлениям от американского и японского.

Этой цели, в частности, будет служить создание сети передовых центров, призванных обеспечить европейское лидерство по избранным исследовательским темам за счет оптимального объединения ресурсов, знаний и опыта (рис. 6). Такое объединение достигается разработкой и выполнением общей программы деятельности, направленной в основном на продолжительную интеграцию исследовательских возможностей участников сети при совместном выполнении исследований по приоритетной для ЕС тематике.

“Белая книга” представляет большой практический интерес и для украинского материаловедения. Как известно, материаловедение в Украине интенсивно развивалось во второй половине 20-го столетия. Украинские материаловедческие центры, такие как Институт электросварки им. Е. О. Патона, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова, завоевали мировую известность своими фундаментальными исследованиями и прикладными разработками в области создания новых материалов. Материаловедение признано в Украине приоритетным направлением развития науки и технологии.

В конце прошлого столетия Координационный совет Украины по приоритетному направлению “Новые вещества и материалы” разработал систему перспективных исследовательских целей (рис. 7).

Сопоставительный анализ этой системы с основными направлениями, намеченными в “Белой книге”, свидетельствует о совпадении основных украинских и европейских приоритетов. Основное внимание в Украине будет уделено исследованиям конструкционных и функциональных металлических, керамических, полимерных, композиционных материалов и материалов с покрытиями. Биоматериалы также выделены в Украине в приоритет на ближайшую перспективу. При детализации целей отмечена необходимость создания материалов с нанокристаллической структурой, а также материалов для эксплуатации в критических условиях при высоких температурах, механических нагрузках, в агрессивных средах и при высоком вакууме. Среди приоритетов в украинском материаловедении названо компьютерное конструирование перспективных материалов.

Как и в Европе, в Украине будут развиваться исследования, направленные на усовершенствование традиционных материалов (это касается в основном

металлов и сплавов, которые и в ближайшем будущем останутся наиболее используемыми конструкционными материалами).

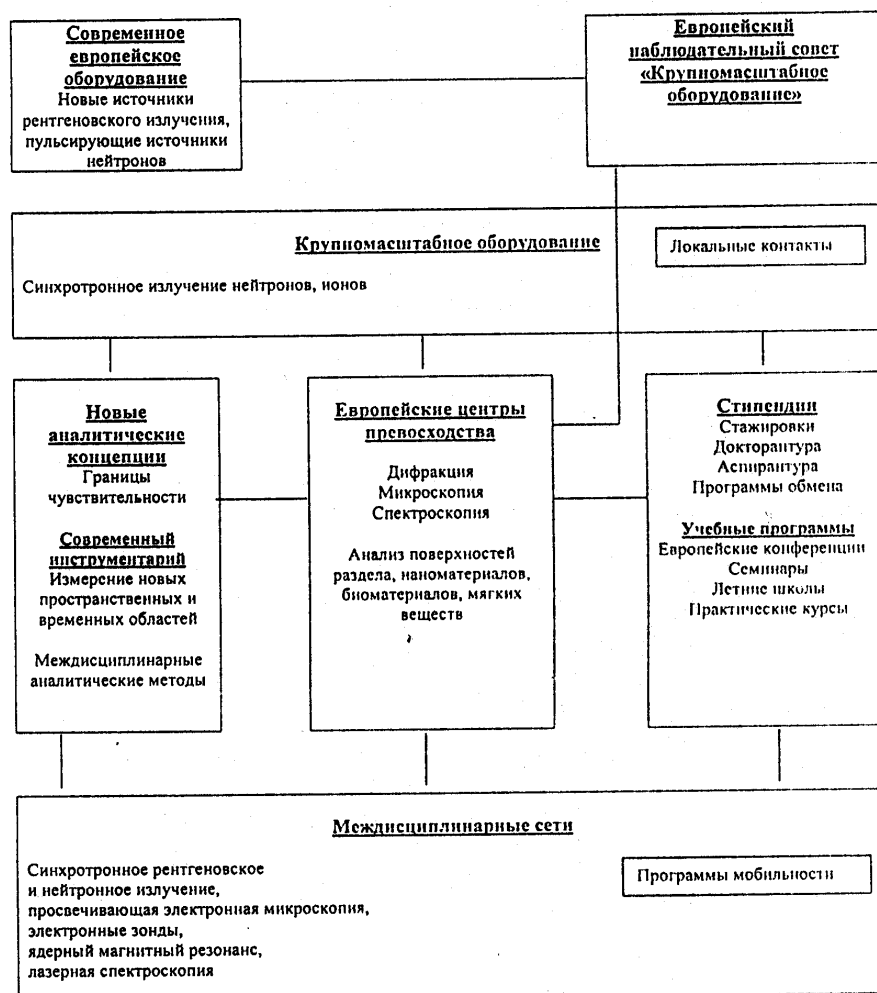


Рис. 6. Европейские планы по использованию передового исследовательского оборудования.

Традиционно в передовых украинских материаловедческих центрах собраны ученые разных научных специальностей и осуществляется многодисциплинарный подход при исследовании и разработке новых материалов.

Имеется ряд отличий в приоритетах, названных в европейской “Белой книге” и украинской системе целей. В последней, которая носит явно выраженный прикладной характер, не отражены в полной мере роль и задачи фундаментальных научных исследований для будущего развития материаловедения. На наш взгляд, этот односторонний подход следует изменить при корректировке системы целей украинского материаловедения. Считаем целесообразным также расширить и углубить в Украине тематику исследований биоматериалов, обратив особое внимание на биомиметические материалы, которые названы приоритетом в европейской “Белой книге”.

Кратко изложив основное содержание европейской “Белой книги”, авторы надеются, что эта статья вызовет интерес украинских ученых, работников Министерства образования и науки и Национальной академии наук Украины.

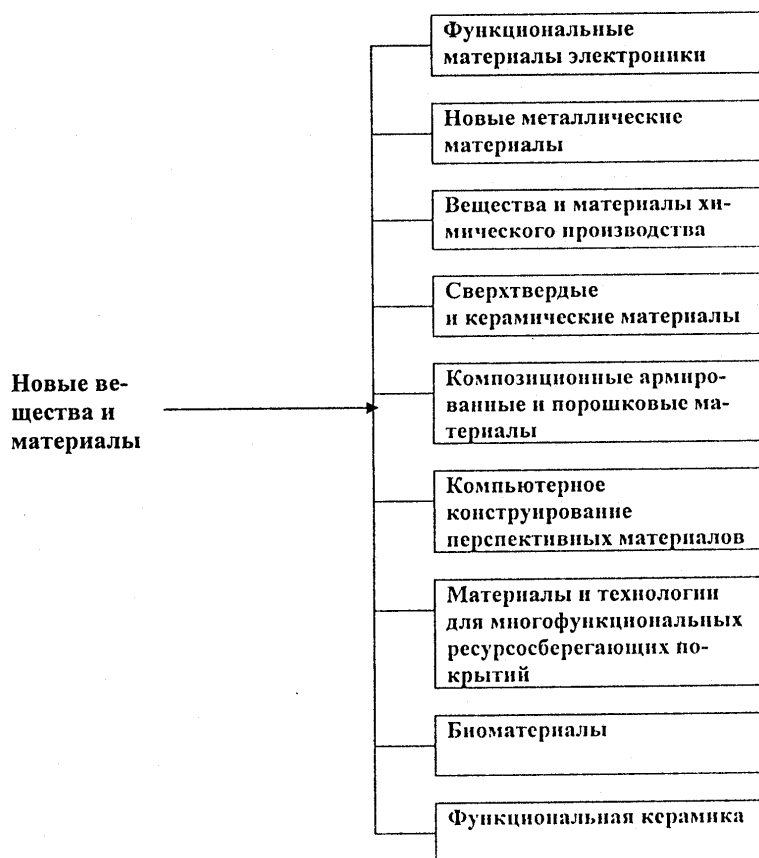


Рис. 7. Система целей приоритетного в Украине научно-технологического направления "Новые вещества и материалы".

Мы ожидаем также, что эта статья будет способствовать тщательному изучению этого важного европейского документа, который, безусловно, необходимо принимать во внимание при осуществлении мер, направленных на вхождение украинской науки в европейское научное пространство.

*Представлены основные приоритеты европейской науки о материалах, изложенные в "Белой книге по материаловедению", подготовленные ведущими европейскими учеными. Показаны направления исследований металлов и сплавов, передовой керамики, полимеров и композитов на их основе. Приведена система целей научно-технологического развития материаловедения в Украине.*

*Ключевые слова: приоритеты развития, европейское материаловедение, металлы, сплавы, техническая керамика, полимеры, композиты, научно-технологические цели материаловедения в Украине.*

*There are main topics of European materials science which published in the "White Book of Materials Science". This book was prepared by prominent European scientists. The directions of development of metals and alloys, advanced ceramics, polymers and composites on their bases are presented. Also system of scientific and technological materials science topics in Ukraine are shown.*

*Keywords: priorities of development, European materials science, metals, alloys, advanced ceramics, polymers, composites, scientific technological topics of Ukrainian materials science.*

---

### III. Фундаментальні проблеми матеріалознавства

---

УДК 620.22

**В. В. Покропивний\*, В. В. Скороход**  
**ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

*Накреслено тенденції і перспективи розвитку наноматеріалознавства, яке поряд і пересікаючись з нанофізикою, нанохімією, нанобіологією, наноелектронікою, наноприладобудуванням, наномашинобудуванням і нанобіотехнологією складає комплекс фундаментальних і прикладних наук XXI сторіччя, а саме — нанотехнології. Приведена нова класифікація наноструктурних матеріалів, на основі якої сформульована концепція інженерії форми поверхні наноматеріалів. Новою парадигмою науки про наноматеріали є цілеспрямоване проектування і створення нових наноархітектур із заданим комплексом розмірних і резонансних фізико-хімічних ефектів, що формують і забезпечують унікальні властивості наноматеріалів, наноприладів і наномашин. Як ілюстрація цього представлено оригінальні ідеї і дослідження автора в областях: 1) синтезу нових аллотроп вуглецю і поліморф нітриду бора з унікальною комбінацією фізичних властивостей; 2) розробки п'єзо-акусто-електронного нанотрубчастого перетворювача гіперзвуку в екстремально високочастотному терагерцовому діапазоні; 3) розробки теорії кімнатно-температурної надпровідності на основі ґраток нанотрубок; 4) дослідження нового фізичного явища фотоакусто-електронного супер-резонансу в нанотрубчастих кристалах.*

*Ключові слова: наноматеріалознавство, нанотехнології, класифікація наноструктурних матеріалів, інженерія поверхні наноматеріалів.*

#### **Введение**

Необходимость создания новых материалов с рекордными характеристиками, сочетающих комплекс оптимальных свойств и работающих в экстремальных условиях, привела к развитию порошковой металлургии ультрадисперсных материалов. Тенденция к миниатюризации в микроэлектронике и машиностроении, открытие фуллеренов и нанотрубок, создание квантовых точек, волокон, слоев и гетероструктур привели к развитию науки о наноструктурных материалах, наноматериаловедения, а их получение, исследование и применение стало основой разработки нанотехнологий XXI века.

---

*\*©Покропивний Володимир Васильович, доктор фіз.-мат. наук, зав. відділом теоретичного матеріалознавства, працює в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України з 1977 року. Член міжнародних товариств EMRS, MRS, ACS. Спеціаліст в області нанофізики, матеріалознавства, неуглецевих нанотрубок, наноструктур, поліморфних модифікацій, контактних явищ, високотемпературної надпровідності, комп'ютерного моделювання, нанотрибології та радіаційних пошкоджень.*

*Скороход Валерій Володимирович, директор Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, академік НАН України, доктор техн. наук — видатний вчений а галузі сучасного матеріалознавства.*

## Нанотехнологии

Нанотехнологию (НТ) можно определить как комплекс фундаментальных и инженерных наук, интегрирующих химию, физику и биологию наноструктур с материаловедением, электроникой и инженерией технологических процессов, направленных на всестороннее исследование наноструктур, развитие физико-химических процессов самосборки и искусственной сборки атомно-молекулярных структур, наноматериалов и наноизделий с помощью зондовых манипуляторов, и предназначенных для разработки и производства наноприборов, микро- и нано-машин, сверхмалых интегральных схем, микро-опто-электронно-механических систем, нано-биороботов и т.п. [1].

Практически НТ появились в 80-х годах, когда были изобретены сканирующий туннельный микроскоп, атомно-силовой и другие зондовые микроскопы. Они дали возможность реализовать главную концепцию НТ, сформулированную Фейнманом — искусственно осуществить сборку изделий и приборов из отдельных атомов и молекул.

Тенденция к миниатюризации стала реальной движущей силой НТ. Огромное преимущество Pentium-4 над IBM-360 достигнуто за счет миниатюризации интегральных схем и создания микрочипов, содержащих до  $\sim 10^9$  элементов/см<sup>2</sup> размером до  $\sim 200$  нм. И это не предел, размер отдельных элементов может быть уменьшен по крайней мере на порядок.

При переходе в наномир возникает естественный вопрос, а где его пределы? Формально наномир ограничен субмикронным размером частиц  $d < 100$  нм. Физически он определяется размерными эффектами — при уменьшении размера физико-химические свойства частиц и материалов из них существенно, а иногда и кардинально изменяются. Разделяют два вида размерных эффектов — внутренние и внешние, а также классические и квантовые. Внутренние или собственные размерные эффекты — это изменение свойств самих частиц (параметров решетки, температуры плавления, твердости, запрещенной зоны, люминесценции, коэффициентов диффузии, химической активности, сорбции, реакционной способности и другие) безотносительно к внешним воздействиям. Внешние размерные эффекты возникают неизбежно в процессах взаимодействия различных физических полей с веществом при уменьшении размеров строительных блоков ее микроструктуры (частиц, зерен, доменов) до критической величины, при которой он становится соразмерным с длиной физического явления (длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности, длиной экранирования, длиной волны излучения и другие). Классические размерные эффекты проявляются в изменении параметра решетки, температуры плавления, твердости, пластичности, теплопроводности, диффузии, нелинейности проводимости и т.п. Квантовые размерные эффекты проявляются в голубом сдвиге спектров люминесценции, возникновении характерных низкоразмерных квантовых состояний, квантовании электропроводности в магнитном поле, осцилляциях критической температуры сверхпроводимости, магнетосопротивлении и других физических характеристиках, генерации гиперзвуковых акустических колебаний и другие. Поэтому именно при исследовании размерных эффектов в новых наноструктурах и во внешних полях можно надеяться на открытие новых эффектов и явлений и создание на их основе новых наноматериалов и наноизделий.

Нанотехнология — это интердисциплинарная наука, включающая в себя:

1. Нанохимию (нанокolloидная, золь-гель и квантовая химия), направленную на самосборку и синтез наночастиц и изучение их внутренних размерных эффектов.

2. Нанوفизику (квантовая физика, спинтроника, фотоника) направленную на искусственную сборку и изготовление квантовых наногетероструктур и наноархитектур и изучение их внешних размерных эффектов.

3. Наноматериаловедение, направленное на исследование атомистических процессов и разработку нанопорошковых технологий (нано-спекание, нанотрибология, наносварка и другие) для разработки и изготовления нанокерамик, функциональных наноматериалов, нанокomпонент и “умных” (smart) наноизделий.

4. Нанoeлектронику, оптоэлектронику, нано-машиностроение, направленных на разработку новых оптоэлектронных наноприборов, наносистем (MEMS, MOEMS), интегральных схем, (ULCI), наномоторов, нанороботов и т.п.

5. Нанобионику — разработку биомашинных комплексов (нанобиочипов, нанобиороботов).

6. Наноприборостроение, нанометрологию и ручное искусство “левши”, направленных на разработку и изготовление наноприборов, инструментов и информационно-вычислительных систем для обеспечения самих НТ.

Объединение этих наук в нанотехнологии отражает смену парадигмы в технологии — наноизделие, наноприбор или наносистема будет создаваться путем искусственной сборки или самосборки из атомов, молекул и кластеров сразу и целиком в одном технологическом процессе, интегрируясь затем в микроприбор, а не собираться из отдельных частей. На смену традиционным технологическим процессам термомеханической обработки (прокатки, резки, сварки, пайки и т.п.), и технологическим процессам микроэлектроники (химическое и физическое осаждение из газовой фазы, литография, штамповка и другие) придут новые технологические атомистические процессы (выращивание, мембранно-шаблонный синтез, золь-гель технологии, самосборка, нанолитография, атомная манипуляция и другие).

Следует подчеркнуть, что нанотехнологии призваны не заменить существующие микротехнологии, а в комплексе с ними дополнить их в углубленном изучении и овладении наномиром.

Человек живет в макром мире и вступает в контролируемый и управляемый контакт с наномиром в основном при помощи острия зондового микроскопа, так что контакт “острие—поверхность” является в сущности контактом “макром мир—наномир”. Поэтому ключевой проблемой современных НТ является изучение наноконтактных явлений (адгезии, схватывания, индентирования, износа, разрыва и другие) в зависимости от типа межатомных, межмолекулярных связей, типа и конфигурации контакта, размеров острия и наноструктур, величины нагрузки, ширины зазора, атмосферы и влажности, температуры, величины электрического и магнитного поля, частоты и интенсивности электромагнитных полей и т.п. Эти исследования должны вылиться в разработку управляемых нанотехнологий манипуляции, характеристики, контроля, позиционирования и сборки наноструктур, в частности, схватывания, захвата, перемещения, разрыва, и адгезии молекулярных строительных единиц в заданном месте.

Объектами НТ являются отдельные атомы, молекулы, кластеры, фуллерены, супрамолекулярные структуры, кристаллы из них, нанотрубки, нановолокна, нанопрутки и их упорядоченные колонии, такие как фотонные кристаллы.

Фуллерены и атомные кластеры являются предельно малыми нульмерными (0D) наноструктурами, квантовыми точками, обладающими свойствами, присущими наноматериалу, а не отдельному атому. При этом под фуллеренами следует понимать не только бакибол  $C_{60}$ , а все огромное множество других углеродных  $C_n$  и неуглеродных кластеров  $X_n$  и меткарбов  $Me\&C_n$ . Уже сейчас на основе фуллеренов разработаны транзисторы, туннельные диоды, молеку-

лярные переключатели, наноусилители, а на основе фуллеритов — оптические фильтры, сенсоры, солнечные элементы, магнито-оптические рекордеры, фотоэлектронные и другие наноприборы.

Нанотрубки, нановискеры и нанопрутки обладают более богатыми потенциальными возможностями. В отличие от 0D фуллеренов, это 1D объекты, квантовые нити, наноскопические по диаметру и макроскопические по длине. Их уникальность состоит в том, что в них могут распространяться кольцевые и цилиндрические колебания, как акустические так и электромагнитные. Отдельная нанотрубка — идеальная лаборатория для исследования квантовых явлений. Все сказанное относится не только к углеродным, но и к неуглеродным фуллеренам и нанотрубкам (нитрид-борные, оксидные, халькогенидные, галогенидные и некоторые другие III-V и II-VI соединения), которые обладают более разнообразными свойствами.

Двумерные (2D) гетерослои и нанодиски, квантовые стенки и ямы, перекочают из микро- в нано-электронику. Перспективными выглядят квази-2D-скопления параллельных нанотрубок и нанопроволок, упорядоченных в виде леса, и кристаллы из них. Их свойства определяются новыми принципами распространения и управления электромагнитных волн, основанными на законе брэгговской дифракции, а не полного внутреннего отражения. Это квантовые и в то же время макроскопические 2D кристаллы. Резонансные состояния в них фактически представляют собой новые уникальные структурные состояния вещества, исследование которых становится сейчас новым направлением в нанофизике. На этой основе уже созданы волноводы, лазерные диоды, инфракрасные датчики, и т.п.

Проектирование таких эффектов и искусственных сред, создание сложных каркасных структур на макро-микро-мезо-нано-уровнях, поиск в них новых эффектов и явлений и создание новых наноприборов представляется сейчас самым перспективным направлением НТ ближайшего будущего. Примером служат необычные “левые” вещества, в которых открыт обратный закон отражения, и предсказаны обратный эффект Доплера и обратный эффект Черенкова. В наноматериаловедении на первый план выступает не примесная инженерия, а инженерия структуры и формы. Материал уже не является сырьем или заготовкой, а сразу формируется как наноизделие. Преимущества наноматериалов скажутся не на макро-уровне, а именно при разработке микро-нано-приборов, например, электронного комара.

Новыми характерными признаками нанотехнологий, отличающих их от уже существующей атомно-молекулярной физики, химии и микроэлектроники, являются:

1. Искусственная манипуляция нанообъектами и ручная или автоматическая сборка наперед спроектированных наноприборов и устройств, используя подход снизу (bottom-up approach).
2. Сознательное и преднамеренное вмешательство в механизмы нанопроцессов с целью их всеобъемлющего контроля и управления.
3. Изобретение, конструирование и разработка новых наноприборов с их последующей интеграцией в микро-, мезо-, и распределенные макросистемы.

Особенностью наномира является стирание грани между неживой и живой материей. Признаки жизни — обмен веществ — появляются не на молекулярном, а на супрамолекулярном уровне. Белки, мембраны и нуклеиновые кислоты представляют собой гигантские природные наноструктуры, собранные в результате самоорганизации. Это указывает на уникальную возможность создания неорганических наноматериалов и наноизделий путем мимикрии, самосборки по аналогии с живой природой. Примерами служат искусственное выращивание жемчуга внутри ракушек, а также самоорганизация неравновесных дефектов на поверхности полупроводников под действием ионного распыления, бомбардировки и имплантации.

Вступая в наномир следует предостеречь от чрезмерных иллюзий, спекуляций и обозначить следующие трудности и проблемы.

1. Уменьшение размеров частиц имеет ограничения и не всегда способствует улучшению свойств. Размер частиц накладывает ограничение снизу на свойства нанокомпозитов. Например, существует оптимальный размер дисперсных включений в оксидных керамиках  $\sim 10\text{--}20$  мк, при которых достигается оптимальное сочетание твердости и долговечности.

2. Поверхностные эффекты могут вызывать реконструкцию, фазовые превращения и распад наночастиц. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к термической нестабильности, рекристаллизации и недолговечности наносистемы. Пример — буквы (IBM, NANO) и кораллы, написанные на поверхности атомно-силовым микроскопом недолговечны, так как атомы инертных газов и металлические нанокластеры быстро диффундируют и растекаются по поверхности. Стабильными и долговечными могут быть только ковалентно-связанные полупроводниковые соединения и керамики.

3. Космическое излучение и радиационный фон могут привести к радиационным нарушениям, выбиванию атомов, деградации наноструктур и ухудшению качества наноизделий.

4. Тепловой шум и вибрации всегда будут существенно ограничивать свойства и характеристики наноизделий.

5. Неудалимые примеси, даже в самой малой концентрации, способны нарушить атомистические процессы, поэтому для НТ нужны сверхчистые исходные реагенты и помещения.

Все открытия в вакууме уже сделаны (не считая дальнейшего открытия самого вакуума). Новые открытия, технические решения и изобретения возможны в специально сконструированных искусственных наноструктурах, которые и станут основой НТ будущего.

Сейчас НТ находятся в детском возрасте. Мотивацией их интенсивного развития стали грандиозные и фантастические проекты создания человеко-чипных систем, нанобио-роботов, “умной пыли” и т.п., что может повлиять на развитие цивилизации. В США, ЕС, Японии, России и других развитых странах созданы национальные программы и выделены миллиардные фонды. Перспективы нанотехнологий в начале 21 века выглядят оптимистически, но суровые реалии очевидно будут сильно отличаться от этих наивных надежд и проектов. В любом случае развитие нанотехнологий исторически неизбежно и обречено на успех.

### **Классификация наноструктур по размерности**

Предметом нанотехнологий являются новые объекты — наноструктурные материалы (НсМ), под которыми следует понимать такие структуры и формы материалов, строительные элементы которых имеют субмикронный “наноразмер” по крайней мере в одном направлении, в результате чего у них появляются размерные эффекты. Развитие любой науки нуждается в классификации. Первой была классификация НсМ Гляйтера в 1995 г. [2], которая была расширена в работах [3-5]. В последние годы были получены сотни новых наноструктур (НС), поэтому назрела необходимость в их классификации.

В классификации следует разделять НС и НсМ. Наноструктуры имеют только форму и размер безотносительно состава, а наноструктурные материалы — еще и химический состав. В основу классификации НсМ положены и структура и состав, так как согласно фундаментальной материаловедческой триаде они определяют свойства и применение материалов. Корректная классификация

должна быть полной по одному из этих признаков, и только потом комбинированной с учетом других признаков. Следовательно, в классификации НС следует учитывать только форму и размер, характеризующиеся размерностью.

Наноструктурой формально считается такая структура, в которой хотя бы один из размеров  $d$  меньше критического  $d^* = 100\text{--}500$  нм. Параметр  $d^*$ , определяющий границы наномира, не имеет строгого значения, так как определяется физическими изменениями свойств и характеристик материалов при достижении одного из его размеров или строительного элемента некоторого значения  $d = d^*$ . Например, внутренние размерные эффекты (изменение температуры плавления, параметра решетки, ширины запрещенной зоны и другие), как правило, начинают проявляться при  $d^* \sim 10\text{--}100$  нм. Однако внешние размерные эффекты могут проявляться и при больших размерах, например, при взаимодействии со светом  $d^* = \lambda = 500$  нм.

В основу классификации наноструктур положена их размерность. Размерность может быть одной из четырех 0D, 1D, 2D, 3D. Все наноструктуры можно построить из элементарных строительных элементов (блоков), которые можно разделить на 3 класса 0D, 1D, 2D. Элементарные единицы 3D не являются наноструктурами, так как из них в общем нельзя построить структуры меньшей размерности. Но из структур меньшей размерности 3D НсМ построить можно.

Введем обозначение наноструктур:  $kDlmn\dots$ , где  $k$  — размерность наноструктуры,  $l, m, n$  — размерности строительных единиц, причем количество чисел должно быть равно количеству типов элементарных единиц. Из определения наноструктур  $k \geq l, m, n$ , причем  $k, l, m, n = 0; 1; 2; 3$ .

Из этих условий вытекает, что существует всего 3 элементарных сорта НС (0D, 1D, 2D), 9 одинарных классов типа  $kDl$ , построенных из строительных единиц одного сорта, 19 бинарных классов типа  $kDl, m$ , построенных из строительных единиц двух сортов, а также множество тройных, четверных и т.д. классов. Сложных НС последних классов получено еще очень мало, поэтому, если ограничиться только 5 основными классами тройных структур типа  $kDl, m, n$  построенных из строительных единиц трех сортов, то в результате получим всего  $3 + 9 + 19 + 5 = 36$  классов наноструктур, приведенных в табл. 1.

Заметим, что:

1. Границы зерен между строительными элементами отдельными 2D НС, в отличие от Гляйтера, не считаются. Границы между строительными элементами есть всегда, поэтому чтобы не добавлять всегда 2 в обозначение ее следует подразумевать.

2. Классификацию можно расширить с учетом четверных и т.д. комбинаций.

3. Инверсные НС с пустотными строительными единицами (вакансионные кластеры, нанопоры цилиндрические и плоские) отдельно не считаются.

В эту классификацию укладываются все уже известные, так и еще не синтезированные НС. Многие клеточки в табл. 1 еще почти пустые, что указывает на возможность прогнозирования новых НС.

Таблиця 1

Иерархическая классификация наноструктур ( $L < 100\text{--}500\text{ нм}$ ) по размерности

В. В. Покропивный, В. В. Скороход (2005)

Обозначение : Размерность НС  $\rightarrow kDl\overline{m}n \leftarrow$  Размерности строительных единиц  
 $k \geq l, m, n.$   $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3.$

Элементарные строительные блоки наноструктур

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>№1. 0D</b><br><br>Молекулы, кластеры, фуллерены, меткарбы, шварцоны, частицы, порошки, зерна, домены, чешуйки, кольца, тороиды | <b>№2. 1D</b><br><br>Нанотрубки, волокна, нити, спирали, проволоки, усы, ленты, ремни, пружины, рупоры, прутки, колонны, иглы, столбы | <b>№3. 2D</b><br><br>Слои                                                              |
| 0D-наноструктуры :                                                                                                                                                                                                 | <b>№4. 0D0</b><br><br>скопления частиц                                                                                                 | <b>№5. 0D00</b> скопления<br><br>разных частиц, ионионы, дендримеры "кор-оболочка"       |
| 1D-наноструктуры :                                                                                                                                                                                                 | <b>№6. 1D0</b><br><br>молекулярные цепи, полимеры                                                                                      |                                                                                                                                                                           |
| <b>№7. 1D00</b><br><br>гетерополимеры                                                                                             | <b>№8. 1D1</b><br><br>жгуты, связки канаты, коралы                                                                                     | <b>№9. 1D11</b><br><br>Гетероцепи, гетерокабели, пилы, гетерожгуты, соединения, гребешки |
| <b>№10. 1D10</b><br><br>бусы, стручки, фуллерено-волокна                                                                        | 2D-наноструктуры :                                                                                                                                                                                                      | <b>№11. 2D0</b><br><br>Пленки фуллеренов                                               |
| <b>№12. 2D1</b><br><br>наносолома, ФК, пленки волокон                                                                           | <b>№13. 2D2</b><br><br>Слоистые пленки, черепица, мозаика                                                                            | <b>№14. 2D00</b><br><br>гетеропленки фуллерено-порошков                                |
| <b>№15. 2D10</b><br><br>пленки стручков, фуллерено-волокон                                                                     | <b>№16. 2D11</b><br><br>Пленки нанотрубок и волокон, ФК-волноводы                                                                  | <b>№17. 2D20</b><br><br>фуллерено-пластинчатые пленки                                  |
| <b>№18. 2D21</b><br><br>мосты, пленки волоконно-слоистые                                                                        | <b>№19. 2D22</b> гетеро-слои<br><br>МОП-структуры                                                                                    | <b>№20. 2D210</b><br><br>пленки фуллерено-волоконно-слоистые                         |
| 3D-наноструктуры :                                                                                                                                                                                                 | <b>№21. 3D0</b><br><br>Фуллериты, клатраты, каркасы порошков, туманы нанотрубок                                                      | <b>№22. 3D1</b><br><br>каркасы волокон, нанотрубок                                     |
| <b>№23. 3D2</b><br><br>слоистые каркасы, дома, пены, соты                                                                      | <b>№24. 3D00</b><br><br>композиты гетерочастиц, золи, коллоиды, смоги                                                              | <b>№25. 3D10</b><br><br>интеркалянты, каркасы фуллерено-волоконные                     |
| <b>№26. 3D11</b><br><br>каркасы нанотрубок, волоконные                                                                          | <b>№27. 3D20</b><br><br>каркасы слоев, фуллеренов, порошков                                                                         | <b>№28. 3D21</b><br><br>Каркасы слоисто-волоконные                                   |
| <b>№29. 3D22</b><br><br>Гетерослои, нанопробор                                                                                  | <b>№30. 3D30</b><br><br>частицы, поры фуллерены в матрице, опалы, дисперсии                                                          | <b>№31. 3D31</b><br><br>волоконные композиты, мембраны, ФК, волноводы                 |
| <b>№32. 3D32</b> пары трения, контакты границы, интерфейсы, резонаторы                                                                                                                                             | <b>№33. 3D210</b><br><br>композиты фуллерено-волоконно-слоистые                                                                      | <b>№34. 3D310</b><br><br>фуллерено-волоконные композиты, мембраны + примеси            |
| <b>№35. 3D320</b><br><br>композиты фуллерено-слоистые                                                                          | <b>№36. 3D321</b><br><br>композиты волоконно-слоистые, VCSEL                                                                       |                                                                                                                                                                           |

Роль порошкового материаловедения в получении НсМ

Возникает вопрос о роли порошковой металлургии в создании новых НсМ и наноматериаловедении. Эта роль существенная, поскольку вопросы консолидации нанопорошков и наночастиц в материалы, полуфабрикаты, изделия и наноприборы остаются и будут актуальными всегда.

Новыми перспективными инновациями нанопорошковой металлургии должны стать:

1. Создание более сложных, а не только обычных 3D0 порошковых наноматериалов, в частности, ламинарных, волоконных, и другие.
2. Интеграция, сочетание, комплексация, порошковых технологий с новыми методами синтеза, таких как нанолитография, МПЭ, и другие.
3. Разработка новых методов, процессов и технологий синтеза наночастиц.
4. Разработка новых методов самосборки НсМ, таких как шаблонно-мембранный золь-гель метод, самовоспламеняющийся синтез, биомимикрия, и другие.
5. Развитие методов искусственной автоматической сборки, таких как наноманипуляция и другие.
6. Исследование физико-химических процессов изменения структуры и свойств НсМ в условиях эксплуатации под действием термомеханических нагрузок, в агрессивных средах, электромагнитных и радиационных полях.
7. Исследование размерных эффектов и резонансных явлений.

Преимуществом порошковой металлургии по сравнению с обычной, была технология получения изделий из порошков, минуя стадию расплавленного материала. Оно остается, так как задачей нанопорошковой металлургии должно стать получение наноизделий из нанопорошков. Это задача для химиков и технологов. Но прежде, чтобы определить параметры наноструктур и тип материалов, необходимо знать функции конечного наноизделия. Их должны сформулировать физики. Следовательно, порошковая металлургия должна трансформироваться в порошковые нанотехнологии изготовления наноприборов и наноизделий.

Наноспек, полученный методом порошковой металлургии, несет в себе свойства материала отдельных частиц и свойства спеченной хаотической структуры типа 3D0 и 3D00, но не несет свойств других упорядоченных наноструктур. Однако в форме другой наноструктуры наноспек приобретет свойства как материала, так и другой наноструктуры и формы, что придаст ему новое качество, новое свойство в полном соответствии с фундаментальной материаловедческой триадой, где под структурой понимается уже не только кристаллическая, микро- и мезоструктура или морфология, а тип наноструктуры в соответствии с таблицей 1.

### **Проектирование размерных и резонансных эффектов**

Дополним классификацию таблицей размерных эффектов, чтобы заранее определить, какие именно новые физико-химические свойства придает та или иная наноструктура (таблица 2).

Между интеркристаллитными межзеренными границами и свободными поверхностями раздела фаз существует принципиальное различие. Границы зерен влияют в основном на внутренние классические (IC) размерные эффекты (табл. 2). Поверхность же раздела фазы определяет форму, размерность и тип НС. Резкая поверхность раздела может зеркально отражать электромагнитные, акустические и де-бройлевские волны, в отличие от размытых диффузных границ зерен, способных только пропускать и рассеивать их. Коэффициенты отражения, поглощения и пропускания поверхностей и границ становятся важнейшими характеристиками наноструктур. Ограничение размера НС приводит к размерному квантованию (confinement) и вызывает внутренние квантовые (IQ) эффекты (табл. 2), которые проявляются в оптических спектрах.

Таблица 2

**Сводная таблица размерных эффектов и их обозначения:**  
**I — внутренний, E — внешний, C — классический, Q — квантовый.**

| Свойства          | Влияние уменьшения размера наночастицы                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Тип                                    |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Структурные       | Уменьшение (увеличение) параметра решетки<br>Структурные преобразования                                                                                                                                                                                                                                                  | IC<br>IC                               |
| Механические      | Повышение твердости, прочности, вязкости разрушения<br>Появление сверхпластичности<br>Повышение износостойкости                                                                                                                                                                                                          | IC<br>IC<br>IC                         |
| Тепловые          | Уменьшение температуры плавления и температур фазовых переходов<br>Уменьшение энтропии плавления<br>Смягчение фононного спектра                                                                                                                                                                                          | IC<br>IC<br>IC                         |
| Термодинамические | Увеличение теплоемкости<br>Увеличение коэффициента теплового расширения<br>Уменьшение температуры Дебая<br>Стабилизация высокотемпературных фаз                                                                                                                                                                          | IC<br>IC<br>IC<br>IC                   |
| Кинетические      | Увеличение коэффициента диффузии<br>Резкое падение теплопроводности при некотором критическом размере $d^*$<br>Осцилляция кинетических коэффициентов                                                                                                                                                                     | IC<br>IQ<br>IQ                         |
| Электрические     | Увеличение электросопротивления для металлов<br>Увеличение электропроводности для диэлектриков<br>Увеличение диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектриков при $d^*$                                                                                                                                               | IQ<br>IQ<br>EC                         |
| Электронные       | Увеличение величины запрещенной зоны<br>Генерация фононов<br>Увеличение электропроводности при низких температурах в Bi                                                                                                                                                                                                  | IQ<br>IQ<br>IQ                         |
| Магнитные         | Увеличение коэрцитивной силы при $d^*$<br>Уменьшение температуры Кюри<br>Уменьшение коэрцитивной силы и появление суперпарамагнетизма ферромагнетиков $d^*$<br>Гигантское магнитосопротивление<br>Рост максимальной температуры магнитосопротивления<br>Увеличение магнитной проницаемости для ферромагнетиков при $d^*$ | IQ<br>IQ<br>EQ<br>EQ<br>EQ<br>EQ<br>EC |
| Оптические        | Дифракция и интерференция<br>Увеличение поглощения в ультрафиолетовой области (голубое смещение)<br>Осцилляция оптического поглощения<br>Появление нелинейности оптических характеристик                                                                                                                                 | EC<br>IQ<br>EQ<br>EQ                   |
| Химические        | Увеличение химической и каталитической активности<br>Увеличение скорости физико-химического взаимодействия с окружающей средой<br>Смена растворимости                                                                                                                                                                    | IC<br>IC<br>IC                         |

Они обусловлены, например, отражением электронных волн от стенок НС и их интерференцией внутри НС, когда длина волны де-Бройля соизмерима с размером НС ( $\lambda_e \approx d$ ). Отражение электронов от поверхности НС, когда длина их пробега превышает размер НС ( $l_{ph} \geq d$ ), приводит к падению электропроводности, андреевскому отражению, и др. Отражение фононов от поверхности НС, когда длина их пробега превышает размер НС ( $l_{ph} \geq d$ ), приводит к обрезке длинноволновой части фононного спектра, и, как следствие, к падению теплопроводности, теплоемкости, температуры Дебая, возможности генерации акустических колебаний гиперзвукового диапазона и другим IQ-эффектам. Множество внешних размерных эффектов как классических (EC), так и квантовых (EQ) может возникнуть при взаимодействии наноструктур с внешним электромагнитным полем, когда длина волны соизмерима с размером НС,  $\lambda_{em} = d$ , и удовлетворяет условию полного внутреннего отражения или брэгговской дифракции. Например, при соблюдении условия  $d \sin \theta = n \lambda_{em} / 2$ , НС класса 2D11, фотонные кристаллы, могут действовать не только как дифракционные решетки или резонаторы, но и как световолноводы. На их основе возможны “левые вещества” с отрицательным показателем преломления, инверсным эффектом Доплера и Черенкова.

Кроме размерных эффектов, в НС возможен ряд резонансных явлений, в частности, эффект Ааронова-Бома, магнитоакустический, фотогальванический и другие, в которых наноструктура может выступать в качестве резонатора акустических, электронных и электромагнитных волн, как в лазерах.

### Концепция инженерии формы поверхности

Из классификации Гляйтера, в которой под строительными блоками подразумеваются только кристаллиты и границы между ними, появилась концепция граничной инженерии НсМ, согласно которой свойства НсМ определяются в основном межкристаллитными границами. Проблема структуры границ зерен и их влияния на свойства поликристаллических материалов была сформулирована Гляйтером более 30 лет тому назад [6] и трансформировалась в концепцию “граничной инженерии”, которая стала господствующей в материаловедении. Гляйтер перенес эту концепцию и в наноматериаловедение, переформулировав ее на случай границ между нанокристаллитами. Автор полагает, что проблема границ зерен остается для ряда 2D и 3D наноструктур, хотя бы потому, например, что проблема сверхпластичности керамик так и не была решена. Однако при переходе к НсМ эта концепция отодвигается на второй и третий план по сравнению с тем огромным разнообразием новых синтезированных уже и еще не синтезированных наноструктур, которые действительно обещают уникальные свойства и применения.

Новой задачей наноматериаловедения становится разработка новых нанореконструктур, микро-электро-механических систем, наноприборов и наноприборов. Это логическое следствие тенденции к миниатюризации — размер наноприборов уменьшается и становится соизмеримым с размером 0D порошков и частиц, 1D волокон и нитей, 2D слоев и пластин, поэтому грань между наноматериалами и наноприборами стирается. Наноприборы — комплексные конструкции из наноматериалов, имеющие функциональное назначение. Например, полупроводниковый лазерный диод на двойном гетеропереходе  $\text{Me}/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(\text{n})/\text{GaAs}(\text{n})/\text{GaAs}(\text{p})/\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}(\text{p})/\text{Me}$  представляет собой согласно нашей классификации наноструктуру 3D2222. Наноматериаловедение превращается в наноприборостроение и наоборот.

Из нашей классификации следует, что концепцию “инженерии границ” следует дополнить концепцией “инженерии формы поверхности” наноструктурных материалов, поскольку не только, и не столько интеркристаллитные границы, а тип, размер и форма наноструктур, представленных в табл. 1, определяет свойства наноструктурных материалов. В классификации Гляйтера есть только 4 класса из таблицы 1, а остальные 32 класса отсутствуют. Но именно они и являются новым полем для нанотехнологий.

Согласно этой концепции геометрическая форма поверхности наноструктур выступает как главный основной фактор, формирующий и определяющий свойства НсМ. Геометрия всегда играла и играет важную роль в физике. Например, обобщая принцип общей теории относительности Эйнштейна, можно сформулировать принцип, что физика — это геометрия плюс физические законы. Это в космосе. Из предложенной классификации следует, что этот принцип действует и в нанокосмосе, наномире. Его можно сформулировать так: нанофизика — это геометрические формы поверхности и размер наноструктур плюс критические характеристики физических явлений, определяющих физические размерные эффекты в материалах.

Геометрические формы можно конструировать теоретически, строя нанореконструктуры, и формировать экспериментально, управляя технологическими параметрами. Размерные эффекты (внутренние) можно теоретически предвидеть, предсказать, зная: 1) размер и геометрическую форму наноструктур и 2) критические длины физических явлений (длины свободных пробегов, длины акустических и электронных волн, длины волн плазменных, фононных, оптических колебаний, диффузионные длины, длины корреляции, скорости электронов, фононов и других квазича-

стиц, и т.п.), а внешние размерные эффекты — зная, кроме того, величины внешних воздействий (длина волны электромагнитных и акустических волн, параметры электрических и магнитных полей, глубина проникновения внешнего поля, и другие). Следовательно, комбинируя форму наноструктур с критическими характеристиками материала можно заранее предсказывать размерные эффекты, то есть конструировать размерные эффекты наперед, а, значит теоретически конструировать новые физические свойства наноструктур. Фактически, и достаточно неожиданно, мы приходим к старой идее “предсказания материалов с наперед заданными свойствами”. Ранее, в рамках концепций “примесной” и “зернограничной” инженерии, свойства, в основном, менялись плавно. А в рамках предлагаемой “инженерии формы поверхности” свойства меняются скачком, размерные эффекты возникают в результате удачного совпадения внешних форм и размеров с критическими характеристиками материала и внешних воздействий.

Существенно, что множество размерных эффектов конечно, так как число классов геометрических форм и число критических характеристик материалов ограничено. Предположим, число первых согласно предложенной классификации примерно равно 36, а число критических характеристик — 10, тогда получим 360 основных классов размерных эффектов. Следовательно, наномир можно представить как “многоквартирный (360) дом” размерных эффектов.

Таким образом, зная класс наноструктуры, тип материала и известные размерные эффекты, можно заранее, *a priori* качественно предвидеть свойства наноструктурного материала. Наноструктурное материаловедение превращается в наноструктурную инженерию формы поверхности, дополняющую инженерию границ, что приводит к расширению парадигмы наноструктурного материаловедения.

Рассмотрим далее несколько перспективных направлений наноматериаловедения.

### Необычные аллотропы углерода и полиморфы нитрида бора

Уникальность углерода по сравнению с другими элементами кроется в его возможности образовывать различные типы химических связей путем гибридизации  $s$  и  $p$  орбиталей. О синтезе новых необычных фаз углерода и нитрида бора сообщалось разными авторами и в разное время на протяжении последних 40 лет. Повидимому у углерода, как у нитрида бора, существует около десяти различных аллотропных модификаций [7]. Парадоксально, но в отличие от традиционных форм, структура необычных модификаций  $C$  и  $BN$  так до сих пор и не установлена, а их свойства изучены явно неполно. Ключ к расшифровке необычных модификаций предложен в работе [8], в которой впервые предложено строить кристаллические решетки (кубические, гексагональные, алмазные, и другие) из так называемых кристаллообразующих молекул, обладающих необходимой симметрией кристаллов, и в частности, из молекул  $C_{24}$ ,  $C_{48}$ ,  $C_{120}$ ,  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{24}N_{24}$ ,  $B_{60}N_{60}$ .

В работе [9] методом флюидного высокотемпературно-барического синтеза получен так называемый “кубический графит”. В работе [10] расшифрована его структура представляющая собой простую кубическую решетку, в узлах которой расположены молекулы  $C_{24}$ . Этот материал назван простым кубическим фуллеритом ПКФ- $C_{24}$ . В работе [11] рассчитана электронная структура и объемный модуль ПКФ- $C_{24}$ , который представляет собой новый легкий цеолитоподобный полупроводниковый материал с низкой диэлектрической проницаемостью, что делает его перспективным для коннекторов и подложек высокочастотных интегральных схем.

Кубический нитрид бора (с-BN) с решеткой сфалерита (аналог алмаза) и гексагональный (w-BN) с решеткой вюртцита (аналог лонсдейлита) — это основа сверхтвердых, легких, жаропрочных, коррозионностойких материалов конструкционного назначения, а также теплопроводных диэлектриков и широкозонных полупроводников. Гексагональный графитоподобный (h-BN), ромбоэдрический (r-BN), и турбостратный (t-BN) нитрид бора с решетками типа графита, но с разной последовательностью упаковки слоев, составляют основу материалов с анизотропными механическими, термическими, электрическими и оптическими свойствами. Кроме этих трехмерных (3D) и двухмерных (2D) структур недавно были синтезированы 1D нанопроволоки и нанотрубки, а также 0D фуллерены и онионы из BN.

У нитрида бора, как и у изоморфного аналога углерода, обнаружены также и необычные фазы, промежуточные по плотности между h-BN ( $\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$ ) и с-BN ( $\rho = 3,49 \text{ г/см}^3$ ). Они получены в сильно неравновесных условиях и в малых количествах, поэтому их структура не установлена и дискутируется в литературе.

Новая полиморфная модификация нитрида бора получена методом сверхкритического флюидного синтеза в газостате высокого давления при давлении  $P < 200 \text{ МПа}$  и температуре  $T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в разных атмосферах [12]. Наличие новой фазы подтверждают рентгеновские и инфракрасные спектры. Ряд линий на дифрактограммах и инфракрасных спектрах совпадают с литературными данными для фазы, известной ранее как Е-фаза. На этом основании сделан вывод, что новым методом, вероятно, получена Е-фаза. Предложена структура новой фазы в виде решетки типа алмаза, в узлах которой расположены молекулы фулборена  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . (рис. 1.)

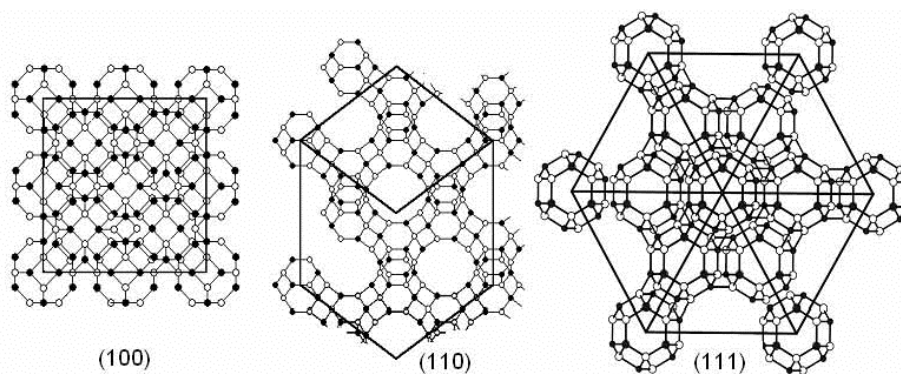


Рис. 1. Элементарная ячейка гипералмазного фулборенита  $\text{GA}\Phi\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$  в проекции на плоскости (100), (110), и (111) [12]

Это решетка типа алмаза в узлах которой расположены молекулы  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , ковалентно связанные гексагональными гранями. Все связи между чередующимися В–N атомами —  $sp^3$  гибридные.

В пользу этого свидетельствует совпадение расчетных и экспериментальных значений параметра решетки ( $A = 1,152 \text{ нм}$  и  $C = 1,114 \text{ нм}$  соответственно), плотности ( $\rho = 2,59 \text{ г/см}^3$  и  $\rho = 2,5\text{--}2,6 \text{ г/см}^3$ ) и рентгеновских дифрактограм. Это новый нитридоборный цеолит с решеткой фожазита, названный гипералмазным фулборенитом  $\text{GA}\Phi\text{-B}_{12}\text{N}_{12}$ . Примечательно, что его расчетный объемный модуль  $B = 658 \text{ ГПа}$  выше, чем у алмаза [13].

### Предельно высокочастотный пьезоакустический преобразователь гиперзвука на базе нанотрубчатых антенн

Теоретически обоснован и спроектирован предельно высокочастотный электронноакустический (или же акустоэлектронный) гиперзвуковой преобразователь в гига-тера-герцовом диапазоне на базе связок BN/SiC или (BN/BC) нанотрубоволокон (рис. 2) [14, 15].

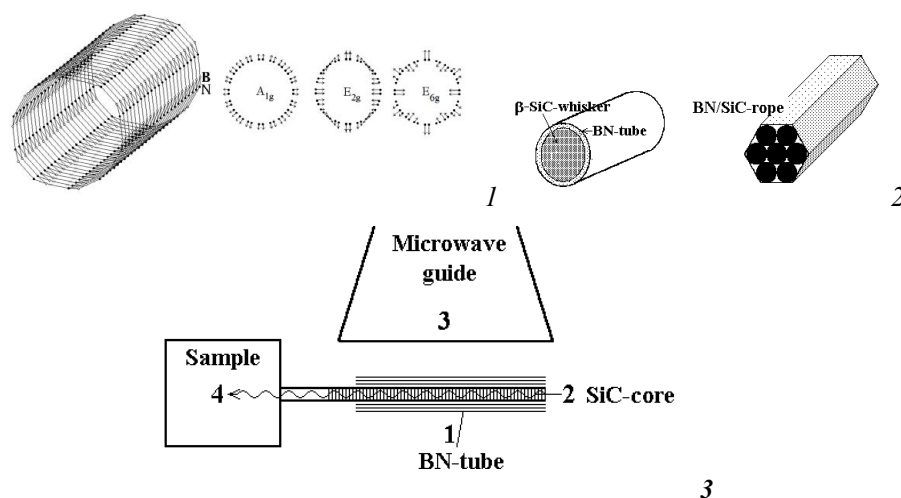


Рис. 2. [14,15]. 1 — Нитридоборная одностенная кресловидная (5,5) нанотрубка, и ее собственные колебания галереи шепчущих мод:  $A_{1g}$  — дышащая,  $E_{2g}$ ,  $E_{6g}$  — шепчущие моды; 2 — схема электроакустического преобразователя гиперзвука на базе 2D связки из SiC нановолокон, покрытых BN нанотрубками; 3 — схема предельно высокочастотного генератора гиперзвука или гиперзвуковых фононов (фазера)

### Высокотемпературная сверхпроводимость на базе нанотрубчатых кристаллов

Предложен новый тип идеального высокотемпературного сверхпроводника, который должен иметь рекордные значения температуры критической температуры  $T_c$  и тока  $J_c$  [16–18]. Теоретически обосновано, что 2D-кристалл с параметром решетки порядка глубины проникновения магнитного поля  $a \sim 2\lambda$  (рис. 3, а, б) из сверхпроводящих квази-1D-нанотрубок диаметром порядка радиуса корреляции  $d \sim \xi$  (рис. 3, в, г) будет идеальной и естественной средой для закрепления сверхпроводящих вихрей Абрикосова вследствие проявления резонансных эффектов между структурами 2D-кристалла и 2D-решетки вихрей (эффект упорядочения). Кроме того, вследствие интерференции кольцевых дебройлевских волн, циркулирующих по кругу или спирали нанотрубок, при определенных условиях резонанса, а именно  $2d = ml$ ,  $m = 1, 2, 3, \dots$ , возникает галерея незатухающих кольцевых мод, причем как электронны, так и фононных колебаний. Это создает идеальные условия для электрон-фононного взаимодействия и, как следствие, куперовского спаривания пары электронов на диаметрально противоположных концах нанотрубки, а также бозе-эйнштейновской конденсации всех пар. Синтез подобных кристаллов на основе простых и технологичных сверхпроводников типа  $MgB_2$  и  $NbSe_2$  становится реальным.

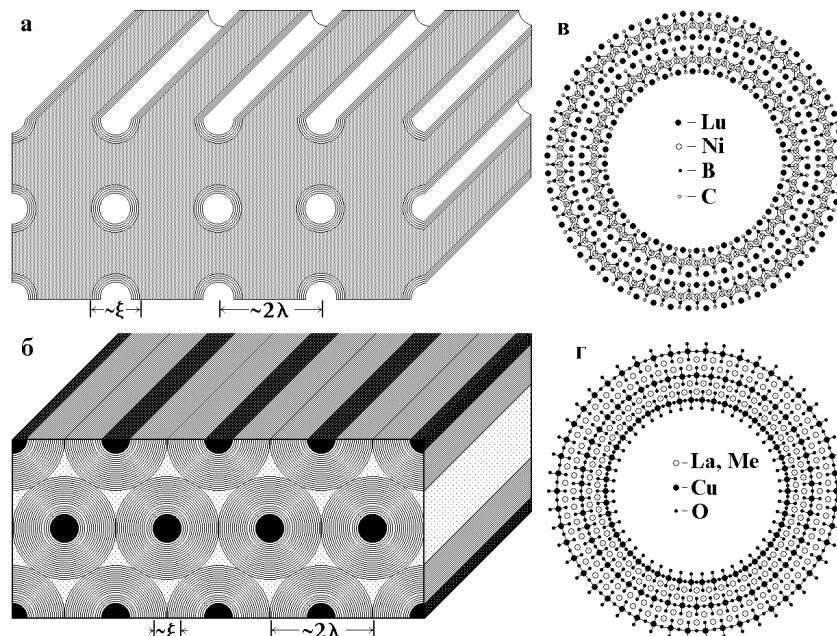


Рис. 3. Два вида идеального комнатно-температурного сверхпроводника на основе фотонных 2D-кристаллов (параметр решетки которых порядка удвоенной глубины проникновения магнитного поля  $a \sim 2\lambda$ ) из нанотрубок свернутых из слоистого сверхпроводящего материала (диаметр которых порядка длины корреляции  $\sim \xi$ ) [16–18]: а — квадратная решетка из нанотрубок, нанесенных на внутренние стенки наноцилиндров цеолитоподобной 2D-мембраны; б — треугольная решетка нанотрубок, нанесенных на внешние поверхности щеткоподобной 2D решетки из нановолокон; в — поперечное сечение нанотрубки из редкоземельного борокарбида  $\text{LuNiBC}$ ; г — поперечное сечение нанотрубки из редкоземельного купрата  $\text{La}_2\text{Me}_{2-x}\text{CuO}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, x < 0,2$ )

### Комбинированный фото-акусто-электронный супер-резонанс в специальных нанотрубчатых кристаллах

Практически все открытия в вакууме уже сделаны (не считая дальнейшего открытия самого вакуума), поэтому новые открытия возможны в специально сконструированных искусственных средах. Отдельная нанотрубка и кристалл из них — идеальная лаборатория для исследования квантовых явлений. Макроскопические, но квантовые нанотрубчатые кристаллы — это новый класс таких сред. Резонансные состояния в них фактически являются новым структурным состоянием вещества с уникальными свойствами, исследование которых станет новым направлением в нанофизике.

Впервые теоретически предсказана уникальная возможность тройного комбинированного фото-акусто-электронного (Ф-А-Э) супер-резонанса в нанотрубках и нанотрубчатых двумерных 2D композитах на некоторой единственной частоте названной частотой супер-резонанса [19]. Впервые составлена сводная шкала акустических, электромагнитных и электронных волн, совмещенных приблизительно по частоте. Предполагается, что при уменьшении диаметра нанотрубки, сделанной из сверхпроводящего материала, неизбежно должен возникать размерный квантовый эффект, который приводит к резонансному усилению электрон-фононного взаимодействия, проявляющего себя в возникновении сверхпроводящего состояния. Кроме того, при взаимодействии с электромагнитным полем на

этой супер-частоте и в этом состоянии в нанотрубке, помещенной в магнитном поле, дополнительно должен возникать фото-акустический и фото-электронный резонанс, а в итоге и тройной комбинированный фото-акусто-электронный резонанс. Эта супер-резонансная частота является новой характеристикой вещества, присущей нанотрубкам и нанотрубчатым композитам. Она определяется уникальной комбинацией многих параметров, а именно: материала нанотрубок, их типа и размера, параметра решетки нанотрубчатого кристалла, напряженности внешнего магнитного поля, и частоты электромагнитного поля. Подобное состояние является новым уникальным структурным состоянием вещества, в котором возможно высокоэффективное преобразование и перекачка все трех видов колебательной энергии (электронной, фононной и фотонной) друг в друга. Супер-резонанс может быть использован для создания комнатно-Тс сверхпроводника, фононного квантового генератора, электроакустического гиперзвукового преобразователя, высоко добротной наноантенны, низко-барьерного наноэмиттера, высокоэффективного солнечного элемента.

*Начертаны тенденции и перспективы развития наноматериаловедения, которое наряду и пересекаясь с нанофизикой, нанохимией, нанобионикой, наноэлектроникой, наноприборостроением, наномашиностроением и нанобиотехнологией составляет комплекс фундаментальных и прикладных наук XXI века, а именно — нанотехнологии. Приведена новая классификация наноструктурных материалов, на основе которой сформулирована концепция инженерии формы поверхности наноматериалов. Новой парадигмой науки о наноматериалах является целенаправленное проектирование и создание новых наноархитектур с наперед заданным комплексом размерных и резонансных физико-химических эффектов, которые формируют и обеспечивают уникальные свойства наноматериалов, наноприборов и наномашин. Как иллюстрация представлены оригинальные идеи и исследования автора в областях: 1) синтеза новых аллотропов углерода и полиморфов нитрида бора с уникальной комбинацией физических свойств; 2) разработки пьезо-акусто-электронного нанотрубчатого преобразователя гиперзвука в предельно высокочастотном терагерцовом диапазоне; 3) разработки теории комнатно-температурной сверхпроводимости на основе решеток нанотрубок; 4) исследования нового физического явления фото-акусто-электронного супер-резонанса в нанотрубчатых кристаллах.*

*Ключевые слова: наноматериаловедение, нанотехнологии, классификация наноструктурных материалов, инженерия поверхности наноматериалов.*

*Tendency and perspectives of development of nanomaterials science which together and crossing with nanophysics, nanochemistry, nanobionics, nanoelectronics, nanodevices and nanoengineering and nanobiotechnology constitutes the nanotechnology – the complex of fundamental and engineering sciences of XXI century. New classifications on nanostructured materials is presented on base of which new conception of a surface forms engineering of nanomaterials is formulated. By new paradigm of nanomaterials science is purposeful design and development of novel nanoarchitectures with a complex of size and resonant effects prescribed in advance, which forms and ensures the unique properties of nanomaterials, nanodevices and nanomachines. For illustration the author's new ideas and research are presented in the field of: 1) synthesis of novel carbon allotropes and boron nitride polymorphes with unique combination of physical properties; 2) development of new piezo-acousto-electric transducer of hypersound in extremely high-frequency terahertz range; 3) development of the theory of room-temperature superconductivity on base of nanotube lattices; 4) research of new physical phenomenon, the photo-acousto-electronic super-resonance in nanotubular crystals.*

*Keywords: nanomaterials science, nanotechnologies, classification of nanostructural materials, engineering of nanomaterials surfaces.*

1. Pokropivny V. V. Preface. Entering into Nanotechnology Era // Int. I. Nanotechnology. – **3**, No. 1. – P. 1–5, (2006).
2. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta Mater. – 2000. – 48, No. 1. – P. 1–29.
3. Скороход В. В., Рагуля А. В., Уварова И. В. Наноструктурные материалы. – Киев: Академперіодика, 2001.
4. Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterials science// Mat. Sci. & Eng. C **27**, 990-993 (2007)
5. В.В.Покропивний, В.В. Скороход. Классификация наноструктур по размерности, топологическим признакам и концепция инженерии формы поверхности в наноматериаловедении// Наноструктурное материаловедение №1 (2008).
6. Гляйтер Г., Чалмерс Б. Большеголовые границы зерен. – М: Мир, 1975.
7. Покропивний В. В. Структуры необычных аллотроп углерода и полиморф нитрида бора // Наноструктурное материаловедение – 1, № 1, 38–57 (2005).
8. Pokropivny V. V., Skorokhod V. V., Oleinik G. S. et al. Boron nitride analogues of fullerenes (the fulborenes), nanotubes, and fullerites (the fulborenites) // J. Solid State Chemistry **54**, 212–224 (2000).
9. Смоляр А.С., Созин Ю.И., Бархоленько В.А. и др. Сверхтвердые материалы **2**, 79 (2002)
10. Покропивний В. В., Покропивний А. В. Структура “кубического графита” — простой кубический фуллерит  $C_{24}$  // Физика твердого тела, **46**, № 2, С. 380–382 (2004).
11. Pokropivny V. V., Bekenev V. L. Electronic structure of novel carbon allotrope, the simple cubic fullerite SCF- $C_{24}$  (“cubic graphite”) as perspective low-dielectric molecular semiconductor // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. **13**, No. S1, P. 1–13 (2005).
12. Покропивний, А.С. Смоляр, А.В. Покропивний. Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора - гипералмазного фулборенита ГАФ- $B_{12}N_{12}$  (Е-фазы)// Phys. Solid State (St-Petersberg) . V.49, No 3, P.591-598 (2007); Физика твердого тела **49**, № 3, 562-568 (2007). Pokropivny V. V., Smolyar A. S., Pokropivny A.V. et al. Fluid synthesis and structure of novel boron nitride polymorph - hyperdiamond fulborenite HDF- $B_{12}N_{12}$  // ADC Nanocarbon-2005, ANL May 15–19, 2005, Abstracts.
13. Покропивний В.В., Бекенев В.Л. Электронные свойства и объемные модули новых полиморф нитрида бора – гипералмазного  $B_{12}N_{12}$  и простых кубических  $B_{24}N_{24}$ ,  $B_{12}N_{12}$  фулборенитов// Физика и техника полупроводников. **40**, №6. С. 656-662 (2006).
14. Pokropivny V. V. Photonic 2D crystals built from nano-tubes, nanochannels and nanowires: review of recent progress in synthesis, properties and promising applications // Proc. of SPIE. 6th Int. Conf. “Materials science and material properties for IR-optoelectronics” Kiev, 22–24 May 2002.
15. V. Pokropivny, A. Pokropivny, A. Lohmus, R. Lohmus, S. Kovrygin, P. Sylenko, R. Partch, E. Prilutskii. Extremely high-frequency piezoelectroacoustic transducer based on BN-tube/SiC-whiskers// Physica E. Low dimensional structures **37**, 283-286 (2007).
16. Pokropivny V. V. Room-Tc superconductivity on whispering mode in quasi-1D composite of superconducting nanotubes. Is it possible? // J. Superconductivity **13**, 607 (2000).
17. Pokropivny V. V. Composite on base of 2D nanotubular lattice as ideal high-Tc superconductor // Physica C **351**, No. 1, 71–77 (2001).
18. Pokropivny V. V. Nanostructured superconductors: From granular through wire towards high- $T_c$  nanotubular 2D composites // Int. J. of Nanotechnology, **1**, No. 1, P. 170–192 (2004).
19. Pokropivny V. Unique opportunity for combined photo-acousto-electronic superresonance in quantum nanotubular 2D crystals // Mat. Sci. & Eng. C. **25**, No. 5–8. – P. 771–774 (2005).

В. В. Новиков\*

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ С ХАОТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Базуючись на ідеях ренорм-групових перетворень та теорії фракталів визначені ефективні властивості неоднорідного середовища з хаотичною структурою. Для побудови моделі структури композита з випадковим розподілом компонентів (фаз) були використані фрактальні множини, отримані на прямокутних ґратках [V. V. Novikov, "Physical properties of fractal structures", p.93-284. In the book "Advances in Chemical Physics, Volume 133, Fractals, Diffusion and Relaxation in Disordered Complex Systems"(J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 2006)] Проведено порівняння обчислень ефективних властивостей композита з експериментальними даними та з обчисленнями, які базуються на наближенні ефективного середовища.

Ключові слова: композит, фрактал, ренорм-групові перетворення.

Прогресс в физике неупорядоченных сред, то есть физике сред с стохастическим распределением микронеоднородностей, определяется во многом решением проблем, относящихся к установлению связи между свойствами на микро уровне и свойствами на макроскопических масштабах. Эта проблема аналогична задачам: замыкания цепочки уравнений в теории жидкости; теории гидродинамической турбулентности; теории фазовых переходов и др.

Методами традиционной статистической физики достаточно строго решены задачи, в которых сделаны допущения о полном хаосе (газ) или о полном упорядочении (кристаллические твердые тела) микроскопической структуры. Неупорядоченные среды и процессы, в которых при микроскопическом описании отсутствует как кристаллическая упорядоченность, так и полный хаос не нашли адекватного описания. Это связано с тем, что в этих системах не выполняется условие, что макроскопические переменные должны значительно превышать масштабы корреляций микроскопических переменных. Для описания таких систем оказались эффективными фрактальные модели и ренорм-групповые преобразования — поэтапное осреднение на различных масштабных уровнях (на мезоуровнях).

Основной чертой фрактальных структур является зависимость их свойств  $S$  от линейного масштаба  $L$  в виде  $S \sim L^\alpha$ , где  $\alpha$  — постоянное число.

Зависимость свойств от масштаба является следствием самоподобия фрактальных структур. Типичным фракталом является перколяционный кластер, который образуется в области "геометрического фазового перехода", когда несвязанные множества переходят в связанное множество. В реальных средах, обычно, эта зависимость ограничена так называемой областью промежуточной асимптотики, которая определяется в виде  $l_0 \leq L \leq \xi$ , где  $l_0$  — постоянная решетки (микроскопическая постоянная);  $\xi$  — длина корреляции.

\*©Новіков Віталій Володимирович працює завідувачем кафедри вищої математики Одеського національного політехнічного університету; доктор фіз.-мат. наук, професор математики. Спеціальність: фізика, теоретична фізика. Викладач математики. Наукові напрямки: перколяція, фрактали, нерівноважні процеси, фізика неоднорідних серед, фізика композитів.

В области масштабов  $L \gg \xi$  микрон неоднородная среда является однородной (исчезает свойство самоподобия), и ее можно характеризовать эффективными свойствами.

Оказалось, что закономерности, выявленные в рамках теории фракталов и перколяции, справедливы в общем случае для неоднородных стохастических сред и, в частности, композиционных материалов хаотической структурой.

Нами были разработаны фрактальные модели хаотической структуры композитов и итерационный метод осреднения физических свойств [1–14]. Рассмотрим основные результаты, представленные в этих работах.

### Проводимость. Итерационный метод осреднения

Полученные в литературе формулы для эффективной проводимости композитов  $\sigma$  с хаотической структурой достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными эффективной проводимости, если проводимости компонентов ( $\sigma_1, \sigma_2$ ) композита отличаются не более, чем на два порядка или при малых концентрациях одного из компонентов (например,  $p \ll 1$ ) [2].

Если отношение свойств системы  $\sigma_2 / \sigma_1 < 10^{-2}$ , то расчеты по формулам, полученным в литературе, и эксперимент сильно отличаются [1, 2].

Если отношение свойств системы  $\sigma_2 / \sigma_1 \rightarrow 0$ , то можно использовать результаты теории перколяции [1]:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &\approx (p - p_c)^t, (p - p_c) > 0, \\ \sigma &\approx (p_c - p)^{-s}, (p - p_c) < 0, \end{aligned} \right\},$$

где  $t$  и  $s$  — критические индексы проводимости ( $t = s \approx 1.1$  для двумерных систем ( $d = 2$ ) и  $t \approx 2, s \approx 0.8$  для трехмерных систем ( $d = 3$ );  $p_c$  — порог перколяции).

Если свойства системы лежат в диапазоне  $0 < \sigma_2 / \sigma_1 < 10^{-2}$ , до настоящего времени не существовало достаточно строгой теории, которая позволяла прогнозировать эффективные свойства неоднородной среды.

Нами была сделана попытка решить эту задачу, опираясь на идеи метода ренормгрупповых преобразований и теорию фракталов, которую ещё называют геометрией хаоса [1].

Рассмотрим случайную смесь полиэдров двух сортов (рис. 1). Перейдем от этой структуры к решетке с хаотическим распределением двух сортов связей. Для этого условно соединим центры полиэдров, получим сетку, которая состоит из двух сортов связей 1 и 2: 1 — обладает свойствами черного полиэдра; 2 — обладает свойствами белого полиэдра.

В общем случае эти связи расположены случайным образом на решетке. Будем предполагать, что расположение связей на решетке некоррелированное, то есть нахождение связи в данном месте не влияет на то, какие связи будут находиться по соседству (в дальнейшем можно будет рассмотреть случай, когда связи на сетке коррелированы).

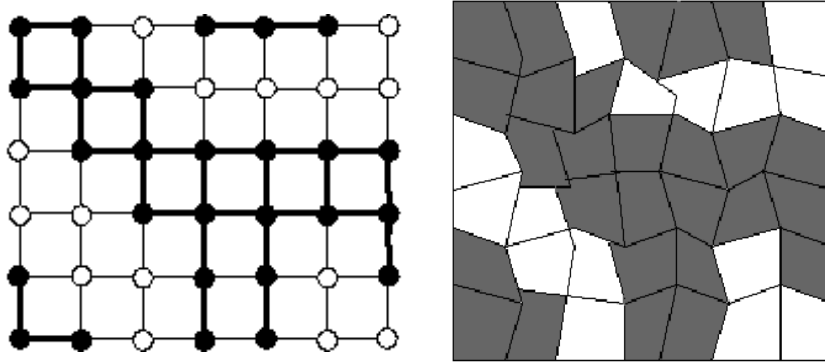


Рис. 1. Моделирование хаотической структуры композита

Таким образом, проводимость композита можно моделировать решеткой со случайно распределенными связями на ней двух видов: 1 и 2.

На начальном шаге ( $k = 0$ ) рассматривали решетку конечных размеров с вероятностью  $p_0$ , что связь между соседними узлами будет “черной” (“хорошо проводящей”) и с вероятностью  $1 - p_0$ , что связь между соседними узлами будет белой “плохо проводящей”).

На следующем шаге ( $k = 1, 2, \dots$ ) каждая связь в решетке заменяется решеткой, полученной на предыдущем шаге (рис. 2). Итерационный процесс заканчивается, когда свойства решетки перестают зависеть от номера итерации  $k$ . Таким образом, найденное с помощью итерационной процедуры множество связей  $\Omega_0(l_0, p_0)$  зависит от размера начальной решетки  $L_0$  и вероятности  $p_0$  [3].

На эффективную проводимость композита существенное влияние оказывают две конфигурации: соединяющее множество из черных связей  $I$ , которые связывают пространство решетки между противоположными сторонами; не соединяющее множество, для которого не существует траектории состоящей из черных связей, таких, которые соединяют две противоположных стороны решетки.

Важной характеристикой хаотического фрактального множества  $\Omega_0(L_0, p_0)$  является вероятность  $R(L_0, p_0)$ , что данная конфигурация принадлежит соединяющему множеству. В нулевой стадии (то есть, начальном итерационном шаге), эта вероятность зависит от начальной плотности черных связей  $p_0$  и от размера  $L_0$  образующей решетки и может быть определена как отношение числа соединяющих конфигураций к общему количеству возможных конфигураций.

Определение эффективных свойств структурной модели в общем случае можно вести по следующей схеме: сначала находятся свойства различных конфигураций на первом этапе, проводится их усреднение, а затем эти свойства передаются на следующий этап. Определение свойств возможных конфигураций множества связей приводит к достаточно громоздким вычислениям. Поэтому воспользуемся приближенным методом, который заключается в том, чтобы не рассчитывать свойства конфигураций, получаемых при разбросах целых связей на решетке, а выделить два вида множеств конфигураций связей: соединяющие и не соединяющие множества.

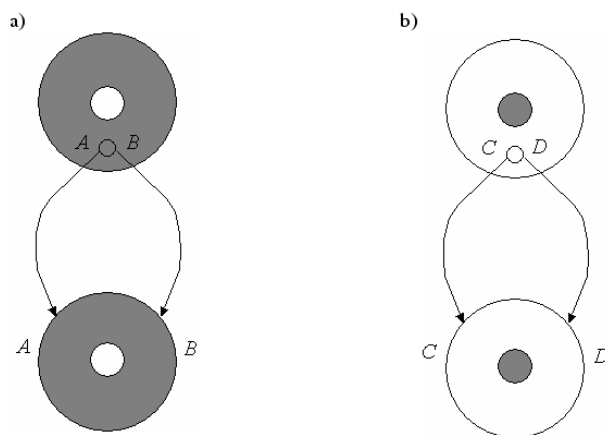


Рис. 2. Иллюстрация получения фрактального множества  $\Omega_n(\ell_0, p_0)$  для случая  $\ell_0 = 2$   $p_0 = 1/2$  на втором итерационном шаге ( $\kappa = 2$ )

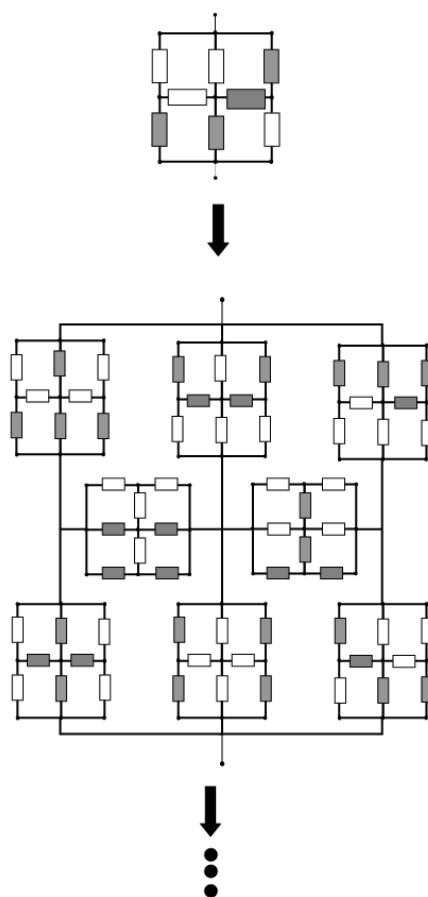


Рис. 3. Связанное множество (a) (СМ) и несвязанное множество (b) (НСМ)

В качестве модели соединяющего множества и не соединяющего множества использовалась ячейка “шар в однородном массиве” (рис. 3), то есть на каждом шаге итерационного процесса вычисления свойств структуры СМ и НСМ моделировались ячейкой “шар в однородном массиве”: соединяющее множество — непрерывная среда из “хорошо проводящей” фазы с включением шара из “плохо проводящей фазы”; не соединяющее множество — непрерывная среда из “плохо проводящей фазы” с включением шара из “хорошо проводящей фазы”.

Для расчета проводимости соединяющего множества и не соединяющего множества были использованы формулы, полученные на основе вариационных оценок [2]. Проводимости соединяющего множества на  $k$ -м этапе итерации определялись в виде:

$$\sigma_c^{(k)} = p_{k-1}\sigma_c^{(k-1)} + (1-p_{k-1})\sigma_n^{(k-1)} - \frac{p_{k-1}(1-p_{k-1})(\sigma_c^{(k-1)} - \sigma_n^{(k-1)})^2}{p_{k-1}\sigma_n^{(k-1)} + (1-p_{k-1})\sigma_c^{(k-1)} + 2\sigma_c^{(k-1)}}, \quad (1)$$

проводимость не соединяющего множества на  $k$ -м этапе итерации определялись в виде:

$$\sigma_n^{(k)} = p_{k-1}\sigma_c^{(k-1)} + (1-p_{k-1})\sigma_n^{(k-1)} - \frac{p_{k-1}(1-p_{k-1})(\sigma_c^{(k-1)} - \sigma_n^{(k-1)})^2}{p_{k-1}\sigma_n^{(k-1)} + (1-p_{k-1})\sigma_c^{(k-1)} + 2\sigma_n^{(k-1)}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_c^{(0)} = \sigma_1$ ;  $\sigma_n^{(0)} = \sigma_2$ ;  $p_{k-1} = R(p_k)$   $p_0 = p$  — концентрация компонента с проводимостью  $\sigma_1$ . В (1) и (2) нижние индексы  $k, c$  означают, что данная величина относится:  $k$  — не соединяющее множество;  $c$  — соединяющее множество; верхний индекс  $k$  указывает номер итерационного шага.

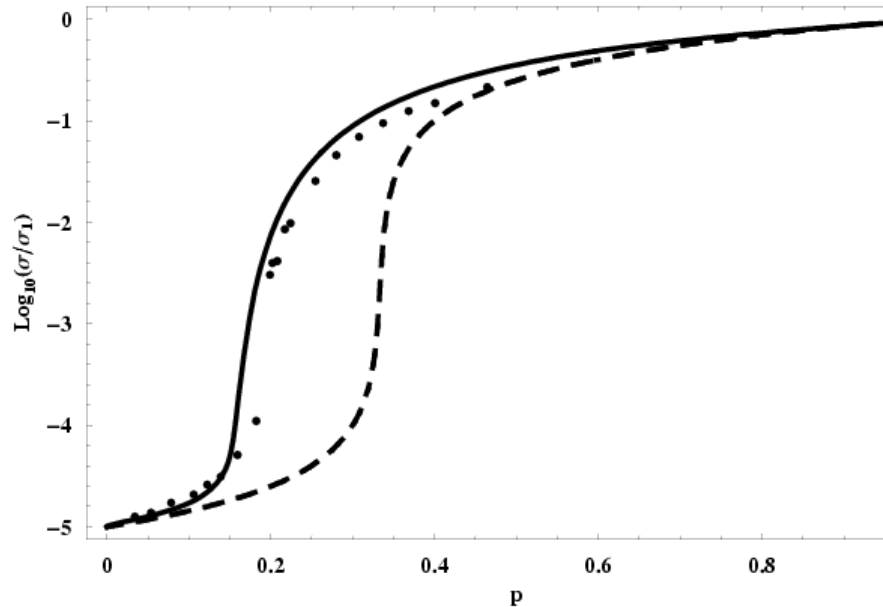


Рис. 4. Сравнение расчета (кривые) и эксперимента (точки)

В расчетах использовалась функция вероятности  $R(p_0)$  [1]

$$R(p_0) = 5p_0^2(1-p_0)^{12} + 68p_0^3(1-p_0)^{11} + 398p_0^4(1-p_0)^{10} + 1298p_0^5(1-p_0)^9 + \\ + 2575p_0^6(1-p_0)^8 + 3288p_0^7(1-p_0)^7 + 2977p_0^8(1-p_0)^6 + 2000p_0^9(1-p_0)^5 + \\ + 1001p_0^{10}(1-p_0)^4 + 364p_0^{11}(1-p_0)^3 + 91p_0^{12}(1-p_0)^2 + 14p_0^{13}(1-p_0) + p_0^{14}, \quad (3)$$

порог перколяции для этой функции равен  $p_c \cong 0.17863$ .

Были проведены расчеты для двухкомпонентной среды. На рис. 4 представлены сравнение расчета (при  $\sigma_2/\sigma_1 = 10^{-4}$ ) по итерационному методу (сплошная кривая), методу самосогласованного поля (пунктир), численному моделированию (точки) [1]. Сравнение показывает хорошее согласие итерационного метода (сплошная кривая) с численным экспериментом (точки) и существенное расхождение метода самосогласованного поля (пунктир) с численным экспериментом.

Таким образом, разработанный итерационный метод расчета эффективной проводимости  $\sigma$  можно использовать для прогнозирования проводимости неоднородных материалов с хаотической структурой при любых значениях проводимости компонентов композита (фаз)  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  и во всем диапазоне концентраций  $0 \leq p \leq 1$ .

Полученные результаты могут быть использованы при анализе зависимости проводимости композита не только от свойств и концентраций их компонентов, но и от такой характеристики структуры композита, как фрактальная размерность.

#### Частотные зависимости диэлектрических свойств металлодиэлектрических композитов

В последнее время большое внимание уделяется анализу зависимостей свойств композитов типа металл — диэлектрик от частоты, что связано с трудностями описания аномального поведения диэлектрических свойств в низкочастотном пределе. Природу аномального поведения частотных зависимостей диэлектрических свойств можно выяснить, если рассмотреть модельную среду, состоящую из малых сферических металлических частиц, которые описываются диэлектрической функцией Друдэ:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_1)}$$

и которые погружены в диэлектрическую матрицу с диэлектрической постоянной, равной единице ( $\varepsilon_2 = 1$ );  $\omega_p$  — плазменная частота,  $\tau_1$  — время релаксации металлической фазы.

Если такая среда подвергается воздействию электрического поля [3] и учитывая, что решение электростатической задачи для сферического включения в однородной среде дает зависимость для электрического поля  $E_1$  внутри сферической металлической частицы в виде  $E_1 = 3 \cdot E_0 / (\varepsilon_1 + 2)$ , получим, что

электрическое поле  $E_1$  стремится к бесконечности при частотах в области  $\omega \cong \omega_{p1} / \sqrt{3}$

На таких частотах приложенное поле находится в резонансе с модой малой металлической частицы, и в результате появляется сильное поглощение на этой частоте, то есть в окрестности частоты  $\omega_p / \sqrt{3}$  сильно возрастает мнимая часть эффективной диэлектрической проницаемости среды.

Для неоднородных сред типа металл–диэлектрик с хаотической структурой картина еще больше усложняется.

Нами были проанализированы частотные зависимости диэлектрических свойств композитов с хаотической структурой. Были приведены результаты расчета диэлектрических свойств композитов типа металл–диэлектрик с хаотической, иерархической, самоподобной структурой на основе фрактальной модели во всей области концентраций неоднородностей при различных частотах внешнего поля [3].

Каждая  $k$ -я связь в множестве  $\Omega_n(l_0, p_0)$  обладала комплексным сопротивлением (импедансом)  $Z_k(\omega)$ , которое состоит из активного сопротивления  $R_k$ , индуктивности  $L_k$  и емкости  $C_k$ :

$$Z_k^{-1}(\omega) = (R_k + i\omega L_k)^{-1} + i\omega C_k.$$

В дальнейшем каждая связь будет характеризоваться комплексной электропроводностью  $\sigma_k^*$  с учетом того, что выполняется  $\sigma_k^* = Z_k^{-1}(\omega)$ .

Были проведены расчеты для двухфазной (двухкомпонентной) среды. Расчеты диэлектрических свойств неоднородных сред при различных частотах и концентрациях показали, что итерационный процесс сходится, то есть:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sigma_c^{*(k)} = \lim_{k \rightarrow \infty} \sigma_n^{*(k)} = \sigma^*.$$

Комплексная локальная проводимость для металлической фазы с учетом диэлектрической функции Друде (8) определялась в виде:

$$\sigma_1^*(\omega) = \sigma_1 + i\omega \left( \varepsilon_1 - \frac{1}{x^2 + \gamma^2} \right),$$

$$x = \omega / \omega_{p1}; \quad \gamma = \frac{1}{\omega_{p1} \tau_1}.$$

где

Комплексная локальная проводимость диэлектрической фазы определялась в виде:

$$\sigma_2^*(\omega) = \sigma_2 + i\omega \varepsilon_2.$$

В расчетах было принято:

$$\varepsilon_1 = 1; \quad \varepsilon_2 = 10; \quad \gamma = \frac{1}{\omega_{p1} \tau_1} = \frac{1}{30}; \quad \omega_{p1} \tau_1 = 30;$$

$$\sigma_2 / \sigma_1 = 10^{-2}; \quad \tau_1 = 1; \quad 0.001 \leq \frac{\omega}{\omega_p} \leq 1.5$$

На рис. 5 и 6 приведены зависимости эффективной проводимости  $\sigma = \text{Re}(\sigma^*)$  и эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \text{Im}(\sigma^*)/\omega$  от концентрации металлической фазы  $p$  и относительной частоты  $\omega/\omega_p$ . Нули эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  определяют плазменные частоты системы, то есть определяют переход “металл  $\leftrightarrow$  диэлектрик”.

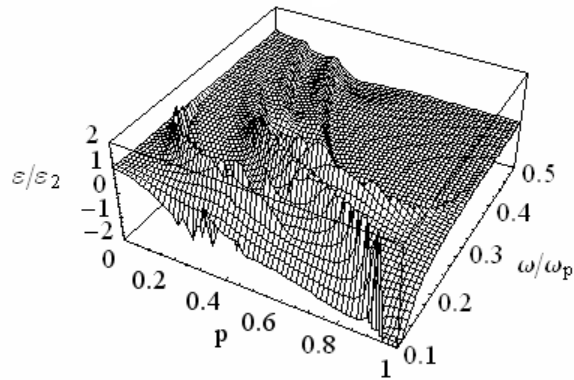


Рис. 5. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости композита с хаотической структурой от концентрации металлической фазы  $p$  и частоты  $\omega$

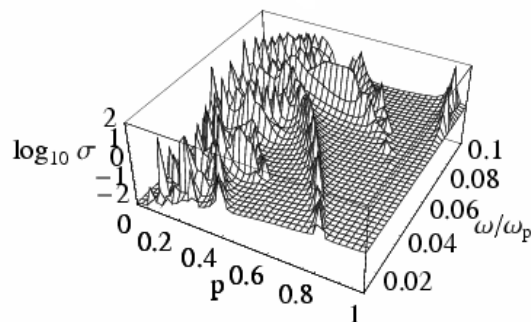


Рис. 6. Зависимость эффективной электропроводности композита с хаотической структурой от концентрации металлической фазы  $p$  и частоты  $\omega$

Из расчетов (рис. 5, 6) следует, что на низких частотах возникает расходимость эффективной диэлектрической проницаемости и эффективной проводимости (резкое возрастание потерь). Это объясняется тем, что в системе обра-

зуются конечные кластеры из металлической фазы, которые разделены тонкими диэлектрическими прослойками. Такие структуры образуют иррегулярную, самоподобную хаотическую емкостную сеть, которая и порождает систему резонансных частот.

Кроме этого, на частотные зависимости эффективных свойств оказывают влияние конфигурации конечных кластеров.

Остановимся на одном из возможных приложений рассмотренных выше модельных представлений о диэлектрических свойствах фрактальных систем.

Оптические свойства коллоидных систем до последнего времени не находили своего объяснения в рамках классической теории, например, теории Ми. Так, в рамках классической теории, изменение окраски золей объяснялось появлением в растворе разноразмерных частиц металла (серебра), что связывалось с зависимостью резонансной (плазменной) частоты от радиуса частицы. Однако экспериментальные исследования показали, что спектральные зависимости коллоидов не коррелируют со статистической функцией распределения частиц по размерам, то есть роль фактора размера частиц была признана не существенной. Появление длинноволнового крыла в спектре коллоида можно объяснить агрегацией частиц во фрактальные структуры.

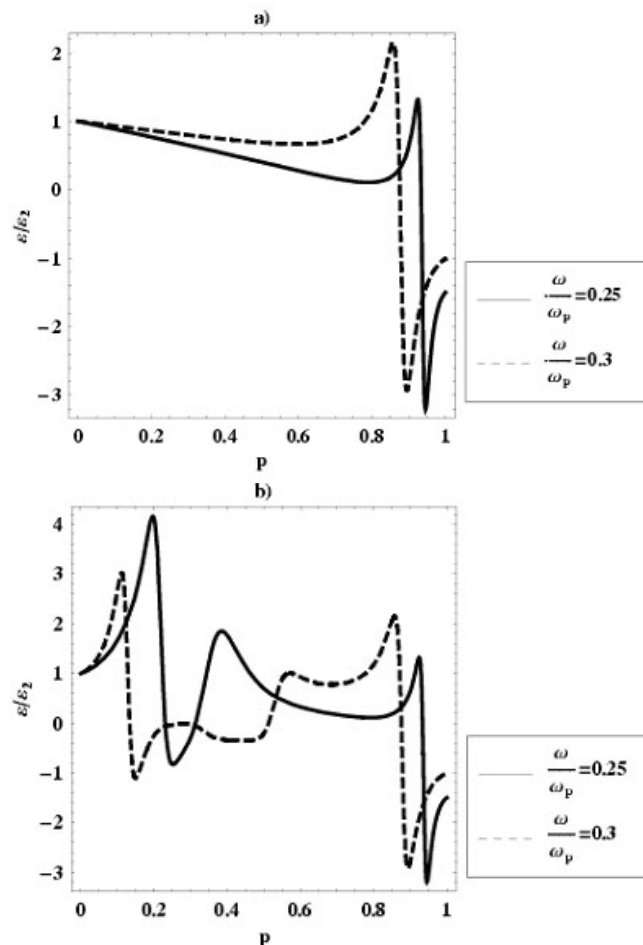


Рис. 7. Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon/\varepsilon_2$  коллоида типа металл — диэлектрик от концентрации металлической фазы (серебра)  $p$  при частотах  $\omega/\omega_p = 0,25$  и  $\omega/\omega_p = 0,3$ : а) расчет на основании модели Лоренца; б) расчет на основании фрактальной модели

Так, например, малая серебряная частица имеет частоту плазменных колебаний с длиной волны  $\lambda = 2\pi c/\omega_p = 140$  нм. Классическая теория (Лоренц) для объяснения пика при 650 нм требует присутствие в коллоиде объемной концентрации серебра, равного  $p \cong 0,86$  (рис. 7, а), а эксперимент дает значения  $p$  на много меньше, что согласуется с нашими расчетами (рис. 7, б).

Таким образом, смещение пика в коллоидных растворах в область малых концентраций металла объясняется образованием в них фрактальных структур.

Можно указать еще несколько объектов, которые имеют фрактальные структуры. Например, при режимах напыления, которые соответствуют модели диффузионной агрегации, можно получить тонкие пленки из металлических фрактальных кластеров. Перколяционный кластер вблизи порога протекания, структуры бинарных растворов и полимеров так же имеют фрактыды. Диэлектрические свойства всех этих объектов можно прогнозировать с помощью рассмотренной выше фрактальной модели.

### Проводимость в магнитном поле 3-х мерного композита с хаотической фрактальной структурой

Для определения эффективных гальваномангнитных характеристик композита вводится тензор эффективных проводимостей  $\hat{\sigma}_e$ :

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \hat{\sigma}_e \langle \mathbf{E} \rangle,$$

$$\hat{\sigma} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}.$$

Угловые скобки означают усреднение по объему  $V$ :

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \frac{1}{V} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}) d^3r, \quad \langle \mathbf{E} \rangle = \frac{1}{V} \int \mathbf{E}(\mathbf{r}) d^3r,$$

где  $\mathbf{j}(\mathbf{r}), \mathbf{E}(\mathbf{r})$  — случайные функции координат. Предполагают, что для локальных областей выполняется:  $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \hat{\sigma}(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})$ , где

$$\hat{\sigma}(\mathbf{r}) = \begin{vmatrix} \sigma_{11}(\mathbf{r}) & \sigma_{12}(\mathbf{r}) & 0 \\ \sigma_{12}(\mathbf{r}) & \sigma_{22}(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}(\mathbf{r}) \end{vmatrix}.$$

Тензор проводимости можно представить в виде:  $\hat{\sigma}_{ij}(\mathbf{r}) = \hat{\sigma}_{ij}^s(\mathbf{r}) + \hat{\sigma}_{ij}^a(\mathbf{r})$ , где  $\hat{\sigma}_{ij}^s(\mathbf{r})$  — симметричная часть тензора ( $\hat{\sigma}_{ij}^s(\mathbf{r}) = \hat{\sigma}_{ji}^s(\mathbf{r})$ ), а  $\hat{\sigma}_{ij}^a(\mathbf{r})$  — антисимметричная часть тензора ( $\hat{\sigma}_{ij}^a(\mathbf{r}) = -\hat{\sigma}_{ji}^a(\mathbf{r})$ ). Антисимметричную часть  $\hat{\sigma}_{ij}^a(\mathbf{r})$  ассоциируют с эффектом Холла.

Простейшая форма закона Ома в такой среде имеет вид:  $\mathbf{j} + \mathbf{j} \times \boldsymbol{\beta}(\mathbf{r}) = \sigma_0(\mathbf{r}) \mathbf{E}$ , где  $\boldsymbol{\beta}(\mathbf{r}) = \beta(\mathbf{r}) \mathbf{n}$  — параметр Холла, пропорциональный внешнему магнитному полю  $\mathbf{H}$ , направленный, как и само поле,

по нормали к поверхности образца. Параметр Холла связан с коэффициентом

$$\text{Холла: } R = -\frac{\beta}{\sigma_0 H},$$

Тензор проводимостей определяется в виде:

$$\bar{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\sigma_0(\mathbf{r})}{1 + \beta^2(\mathbf{r})} \begin{bmatrix} 1 & -\beta(\mathbf{r}) & 0 \\ \beta(\mathbf{r}) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \beta^2(\mathbf{r}) \end{bmatrix}$$

Тензор  $\bar{\sigma}(\mathbf{r})$  хорошо описывает некомпенсированные металлы и полупроводники, а также импульсную плазму.

Поскольку нам не известны работы, в которых анализировалось влияние фрактальной и хаотической структуры 3-х мерного композита на эффективные гальваноманнитные свойства на основе фрактальной модели структуры композита и итерационного метода усреднения был проведен подробный анализ эффективных холловских свойств композитов [4].

Предполагалось, что каждая к-я связь из множества  $\Omega_f(L, p)$  обладала набором холловских свойств  $(\sigma_k, \beta_k)$ , состоящим из проводимости и параметра Холла.

Двухфазная система описывалась функцией распределения

$$p(\sigma) = (1-p)\delta(\sigma - \sigma_2^{(0)}) + p\delta(\sigma - \sigma_1^{(0)})$$

$$p(\beta) = (1-p)\delta(\beta - \beta_2^{(0)}) + p\delta(\beta - \beta_1^{(0)})$$

где  $\delta(x)$  — функция Дирака;  $p$  — вероятность того, что данная локальная область обладает свойствами  $\sigma_1^{(0)} = \sigma_1$ ,  $\beta_1^{(0)} = \beta_1$ , а  $(1-p)$  — вероятность того, что данная локальная область обладает свойствами  $\sigma_2^{(0)} = \sigma_2$ ,  $\beta_2^{(0)} = \beta_2$ .

В этом случае после  $k$  итерационных шагов функция плотности принимает вид:

$$p_k(\sigma) = \delta(\sigma - \sigma^{(k)})$$

$$p_k(\beta) = \delta(\beta - \beta^{(k)})$$

В пределе же будем иметь:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \sigma_{CK}^{(k)} = \lim_{k \rightarrow \infty} \sigma_{HCK}^{(k)} = \sigma$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \beta_{CK}^{(k)} = \lim_{k \rightarrow \infty} \beta_{HCK}^{(k)} = \beta$$

Трудности анализа эффективной проводимости композита с хаотической структурой существенно возрастают при  $\mathbf{H} \neq 0$ . Это связано с тем, что при  $\mathbf{H} = 0$  эффективная проводимость зависит только от двух параметров: от объемной концентрации  $p$  и от отношения проводимостей компонентов:  $x = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ .

В случае, когда  $H \neq 0$ , эффективная проводимость зависит от четырех параметров: к двум параметрам  $x, p$ , о которых сказано выше, добавляются зависимости от магнитного поля  $H$  и от отношения подвижностей компонент:  $y = \frac{\mu_2}{\mu_1}$

Критические индексы  $t, s, t_1, s_1$  определялись из зависимостей гальвано-магнитных свойств вблизи порога перколяции:

$$\sigma \sim (p_c - p)^{-s}, \quad \text{if } (p_c - p) > 0,$$

$$\sigma \sim (p - p_c)^t, \quad \text{if } (p - p_c) > 0,$$

$$R \sim (p_c - p)^{-s_1}, \quad \text{if } (p_c - p) > 0,$$

$$R \sim (p - p_c)^{t_1}, \quad \text{if } (p - p_c) > 0,$$

При расчетах критических индексах определялись функции  $\chi_\sigma(p, x, y, H)$  и  $\chi_R(p, x, y, H)$ :

$$\left. \begin{aligned} \chi_\sigma(p, x, y, H) &= \frac{\log_{10}[\sigma(p + \Delta p, x, y, H)] - \log_{10}[\sigma(p, x, y, H)]}{\log_{10}[p + \Delta p - p_c] - \log_{10}[p - p_c]}, \\ \chi_R(p, x, y, H) &= \frac{\log_{10}[R(p + \Delta p, x, y, H)] - \log_{10}[R(p, x, y, H)]}{\log_{10}[p + \Delta p - p_c] - \log_{10}[p - p_c]} \end{aligned} \right\}$$

Критические индексы  $t, s$  и  $t_1, s_1$  можно определить, если найти значения функций  $\chi_\sigma(p, x, y, H)$  и  $\chi_R(p, x, y, H)$  в перколяционном пределе ( $p \rightarrow p_c, x \rightarrow 0, y \rightarrow \infty, xy \rightarrow 1$ )

$$t(H) = \lim_{\substack{p \rightarrow p_c + 0 \\ x \rightarrow 0 \\ y \rightarrow \infty}} \chi_\sigma(p, x, y, H), \quad t_1(H) = \lim_{\substack{p \rightarrow p_c + 0 \\ x \rightarrow 0 \\ y \rightarrow \infty}} \chi_R(p, H),$$

$$s(H) = \lim_{\substack{p \rightarrow p_c - 0 \\ x \rightarrow 0 \\ y \rightarrow \infty}} \chi_\sigma(p, x, y, H), \quad s_1(H) = \lim_{\substack{p \rightarrow p_c - 0 \\ x \rightarrow 0 \\ y \rightarrow \infty}} \chi_R(p, H)$$

На основе проведенных расчетов были определены приближенные значения критических индексов:

$$\left. \begin{aligned} H \rightarrow 0, \quad 2.0 \leq t \leq 2.7, \quad 0.85 \leq s \leq 0.9; \quad 3.9 \leq t_1 \leq 5.1, \quad 1.6 \leq s_1 \leq 2.2; \\ H = 10^5, \quad 2.6 \leq t \leq 3.0, \quad -1.4 \leq s \leq -1.3; \quad 0 \leq t_1 \leq 1.5, \quad s_1 \equiv 0; \\ H \rightarrow \infty, \quad 3.0 \leq t \leq 3.7, \quad -1.4 \leq s \leq -1.3; \quad t_1 \square s_1 \equiv 0; \end{aligned} \right\}$$

В настоящее время в литературе достаточно полно исследованы критические индексы  $t$  и  $s$ , которые определены при  $H = 0$ . Сравнение расчета критических индексов  $t, s$  при  $H = 0$  с литературными данными  $1,6 < t < 2,5, 0,7 < s < 0,9$  [см. Chapter 2] показывает, что наши значения  $2,0 \leq t \leq 2,7, 0,85 \leq s \leq 0,9$  завышены по сравнению с литературными данными, поэтому наш анализ гальваномагнитных свойств в перколяционном пределе ( $p \rightarrow p_c, x \rightarrow 0, y \rightarrow \infty, xy \rightarrow 1$ ) можно рассматривать как качественный анализ. Точность расчета гальваномагнитных свойств зависит от адекватности функции вероятности  $Y(p)$  и материальных уравнений структуре и свойствам неоднородной среды.

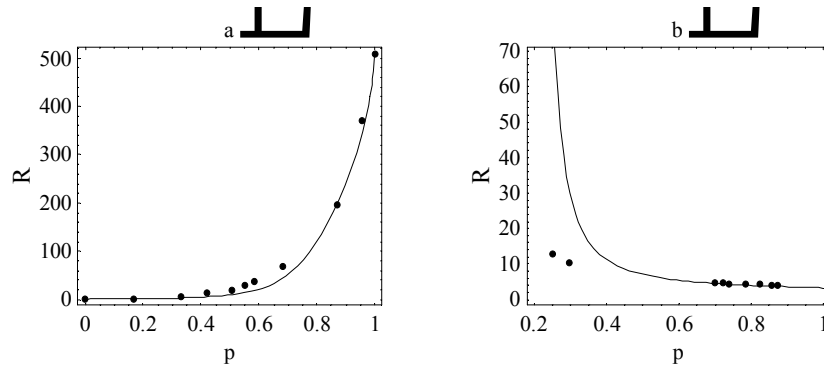


Рис. 8. Сравнение расчетов с экспериментами для зависимостей эффективного коэффициента Холла композитов  $\text{Bi-Cd}$  (а) и для  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  (б) от концентрации фазы одного из компонентов

На рис. 8 представлены расчеты эффективного относительного коэффициента Холла (а) и относительной эффективной проводимости (б), когда значения проводимостей компонентов равны, значение подвижности во втором компоненте очень маленькое:  $\mu_2 = 10^{-10} \mu_1$  при разных значениях магнитного поля  $H$ .

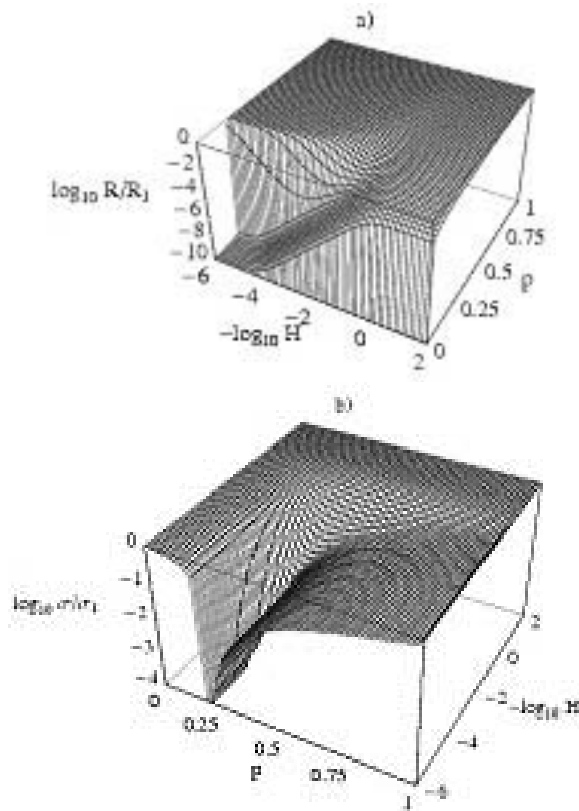


Рис. 9. Зависимости эффективного коэффициента Холла а) и эффективной электропроводности б) композита от напряженности магнитного поля  $H$  и концентрации компонента  $p$  с проводимостью

$\sigma_1$

### Аномальная релаксация

В последнее время достаточно большое внимание уделяется анализу аномальной релаксации, которая характеризуется не экспоненциальными релаксационными функциями, а проблема релаксации в неупорядоченных средах отнесена к приоритетным задачам научных исследований.

Можно выделить три основных закона релаксации, встречающихся при экспериментальном изучении сложных систем:

$$f(t) \approx \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right], 0 < \alpha < 1, t > \tau$$

растянутый экспоненциальный

$$f(t) \approx \exp \left[ - B \cdot \ln^\alpha \left( \frac{t}{\tau} \right) \right]$$

экспоненциально – логарифмический

$$f(t) \approx \left( \frac{t}{\tau} \right)^{-\alpha}, \text{ где } \alpha, \beta, \tau \text{ и } B \text{ —}$$

алгебраическое затухание  
экспериментальные параметры.

Количественной микроскопической теории, которая могла бы объяснить наблюдаемые зависимости, в настоящее время не предложено, и все чаще утверждают, что такой теории не может быть создано. Это связано с тем, что пространственная неоднородность, связанная, например, со случайным расположением примесных молекул в матрице или с расположением атомов в

аморфных полупроводниках, и определяющая распределение межатомных расстояний, приводит к тому, что диапазон микроскопических скоростей переходов оказывается весьма широким. Такой пространственный беспорядок приводит к временному, а иногда и к энергетическому беспорядку.

Нами была предложена фрактальная модель [6, 7], которая позволила описать аномальную релаксацию. Основные идеи, которые использовались при построении этой модели, опишем ниже на примере релаксации вязкоупругого тела.

### Фрактальная модель релаксации

Для стандартного линейного тела (модель Зинера) вероятность перехода  $f(t)$  из начального состояния ( $t=0$ ) в произвольное состояние  $\mu(t)$  определяется по формуле:

$$f_0(t) = \frac{\mu_0 - \mu(t)}{\mu_0 - \mu_\infty} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_\sigma}\right),$$
 где  $\mu_\infty, \mu_0$  — релаксированное ( $t \rightarrow \infty$ ) и не релаксированное ( $t = 0$ ) значение модуля сдвига, соответственно;  $\tau_\sigma$  — время релаксации при постоянной деформации тела.

Время релаксации  $\tau$  согласно формуле Аррениуса равно:  $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{Q}{kT}\right]$ , где  $Q$  — энергетический барьер между начальным и конечным состоянием;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\tau_0$  — постоянная.

Согласно фрактальной модели и итерационному методу расчета модулей сдвига при переходе из начального в конечное состояние система совершает последовательную цепочку переходов:  $\mu^{(0)} \rightarrow \mu^{(1)} \rightarrow \dots \mu^{(i)} \rightarrow \mu^{(i+1)} \rightarrow \dots \mu^{(n)}$ , каждый из которых описывается вероятностью перехода  $f_i(t)$  из  $i$ -го состояния в  $(i+1)$ . Поскольку функция  $f_i(t)$  определяется экспонентой с временем релаксации  $\tau_i$ , задаваемым формулой Аррениуса и высотой энергетического барьера  $Q_i$ , можно написать цепочку неравенств:

$$\tau_0 > \tau_1 > \dots \tau_i > \tau_{i+1} > \dots > \tau_n = \tau.$$

При этом для множества времен релаксации  $\{\tau_i\}$  существует нижний  $\tau_0$  и верхний предел  $\tau$ . Следовательно, в соответствии с фрактальной моделью множество времен релаксации  $\{\tau_i\}$  удовлетворяет критерию самоподобия и ограничено нижним и верхним асимптотическими пределами.

Если предположить, что флуктуации вязкоупругих свойств на нулевом масштабном уровне являются независимыми, то в этом случае независимо действует набор параллельных каналов релаксации. Каждый канал отвечает статистическому ансамблю  $\alpha$ , который реализуется с вероятностью  $\Phi_\alpha$ .

Наличие множества времен релаксации на  $l^{(k)}$  — масштабном уровне может быть обеспечено только при условии, что потенциальные барьеры  $Q_{\alpha\beta}$ , разделяющие различные минимумы кластеров  $\alpha, \beta$ , отличаются по

высоте. Это приводит к тому, что потенциальный рельеф системы  $U(l)$  имеет иерархическую структуру: на крупномасштабные минимумы зависимости  $U(l)$  накладываются более мелкие, на них еще мельче и так далее, то есть получаем фрактальную зависимость  $U(l)$  (рис. 10).

Иерархической цепочке переходов из начального состояния ( $t = 0$ ) в конечное ( $t \rightarrow \infty$ ) можно поставить в соответствие дерево Кейли (рис. 10). В этом случае, статическим ансамблям  $\alpha$  и  $\beta$  будут отвечать узлы дерева Кейли (рис. 10), которым можно сопоставить точки в ультраметрическом пространстве, которые разделены расстоянием  $l_{\alpha\beta}$ .

Величина  $l_{\alpha\beta}$  определяется числом шагов до общего узла по уровням дерева Кейли на рис. 10 и задает степень иерархической связи. Следовательно, высота барьера  $Q_{\alpha\beta}$  и время релаксации  $\tau_{\alpha\beta}$  связаны функциями расстояния  $l_{\alpha\beta}$  в ультраметрическом пространстве, то есть  $Q_{\alpha\beta} = Q_{\alpha\beta}(l)$ ,  $\tau_{\alpha\beta} = \tau_{\alpha\beta}(l)$

В связи с тем, что с удалением кластеров возрастает высота барьеров, разделяющих кластеры, предполагается монотонно возрастающая зависимость  $Q_{\alpha\beta}(l)$ .

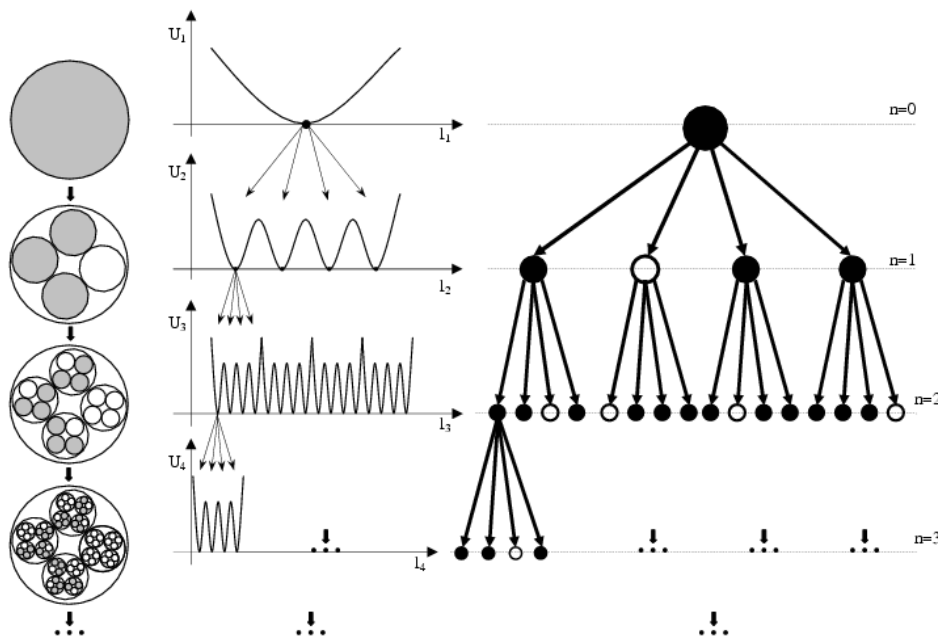


Рис. 10. К построению иерархической модели релаксации

Таким образом, согласно фрактальной модели независимо действует набор параллельных каналов релаксации. Вероятность перехода между каналами  $\alpha$  и  $\beta$  определяется по формуле:

$$f_{\alpha\beta}(t) = \exp[-t / \tau_{\alpha\beta}],$$

$$\tau_{\alpha\beta} = \tau_0 \exp[Q_{\alpha\beta} / kT],$$

где  $Q_{\alpha\beta}$  — высота энергетического барьера разделяющего каналы.

Параллельное действие различных каналов релаксации обеспечивается только в условиях иерархического соподчинения соответствующего набора статических ансамблей. Характер иерархического соподчинения выражается в том, что пока не сработают каналы с заданным временем релаксации  $\tau_i$  не включается параллельная сеть каналов следующего уровня, обладающего временем релаксации  $\tau_{i+1} > \tau_i$ . Таким образом, сначала протекают наиболее быстрые процессы, отвечающие преодолению барьеров минимальной высоты  $Q_{\alpha\beta}$ . При этом происходит слияние статистических ансамблей, и система переходит на более высокий иерархический уровень дерева Кейли.

Следовательно, статистические ансамбли  $\alpha, \beta$  могут объединяться в кластеры, каждый из которых характеризуется максимальной высотой  $Q_{\alpha\beta}$  барьера, отделяющего данный кластер от других. Такое иерархическое соподчинение является причиной замедления релаксации, приводящего к трансформации дебаевской экспоненты (5.13) в более медленно спадающие зависимости.

Действительно, согласно описанной модели релаксации можно определить зависимость  $Q_{\alpha\beta}(l)$  и  $\omega_{\alpha}(l)$  от расстояния в ультраметрическом пространстве в виде

$$Q_{\alpha\beta}(l) \approx Q \ln l, \quad \Phi_{\alpha}(l) \approx l^{-d_f},$$

где  $d_f$  — фрактальная размерность.

В соответствии с нашими расчетами зависимость времени релаксации  $\tau_{\alpha\beta}(l)$  от расстояния в ультраметрическом пространстве  $l$  имеет вид:

$$\tau_{\alpha\beta}(l) = \tau_0 l^{Q/kT}$$

Суммарную вероятность можно определить в виде:

$$f(t) = \int_0^{\infty} \Phi(l) f_{\alpha\beta}(t)(l) dl$$

или

$$f(t) = \int_0^{\infty} \Phi(l) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\alpha\beta}(l)}\right) dl,$$

которая описывает релаксацию всеми наборами каналов релаксации, где  $\Phi(l)$  — вероятность реализации статистического ансамбля.

С учетом полученных формул определим степенной закон релаксации

$$f(t) \approx t^{-\gamma}, \text{ если } t \rightarrow \infty,$$

$$\gamma = \frac{1-d_f}{Q/kT},$$

где  $d_f$  — фрактальная размерность множества времен релаксации ( $d_f < 1$ ).

Таким образом, на макроскопическом уровне результат осреднения релаксации напряжения по иерархическим мезоуровням приводит к аномальной релаксации.

### Аномальная диффузия

В последние годы появилось много работ посвященных аномальной диффузии. Отличие аномальной диффузии от нормальной заключается в том, что ширина диффузионного пакета растет по закону:  $\langle \Delta x^2 \rangle \sim t^H$ ,  $H \neq \frac{1}{2}$ .

Для описания аномальной диффузии необходима дополнительная информация о диффузионном процессе, например: описание конкретной физической модели, (скачкообразных процессов); наложение некоторых условий, например, условия самоподобия (автомодельность), согласно которому плотность вероятности  $p(x, t)$ , что частица в момент времени  $t$  находится в точке  $x$  равна:  $p(x, t) = t^{-H} f(x, t^{-H})$ , где  $H$  может быть не равной  $1/2$ , а  $f(x)$  может быть не гауссовским распределением.

Нами была построена математическая модель, на основании которой получим обобщение для эффективного коэффициента аномальной диффузии [1, 6, 15].

Отличительной чертой диффузии с учетом инерциальных эффектов или, как ее еще называют, мезоскопической диффузии является отклонение от закона Фика, то есть для мезоскопической диффузии вместо закона Фика справедлив закон Максвелла-Каттанео, который вместе с уравнением непрерывности приводит к уравнению для распределения плотности частиц  $p(x, t)$  в виде телеграфного уравнения с дробными производными:

$$\frac{\partial^{2\alpha} p}{\partial t^{2\alpha}} + \left(\frac{1}{\tau}\right)^\alpha \frac{\partial^\alpha p}{\partial t^\alpha} = v_\alpha^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Учитывая начальные условия уравнение можно переписать в виде:

$$\tau^\alpha \frac{\partial^{2\alpha} p(x, t)}{\partial t^{2\alpha}} - \frac{\tau^\alpha \delta(x)}{\Gamma(1-2\alpha)t^{2\alpha}} + \frac{\partial^\alpha p(x, t)}{\partial t^\alpha} - \frac{\delta(x)}{\Gamma(1-\alpha)t^\alpha} = D_\alpha \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}$$

где  $D_\alpha = v_\alpha^2 \tau^\alpha$ , а начальные условия имеют вид:

$$\frac{\partial^{2\alpha} \tau^\alpha p(x, 0)}{\partial t^{2\alpha}} = \frac{\tau^\alpha \delta(x)}{\Gamma(1-2\alpha)t^{2\alpha}}, \quad \frac{\partial^\alpha p(x, 0)}{\partial t^\alpha} = \frac{\delta(x)}{\Gamma(1-\alpha)t^\alpha}.$$

Применив преобразование Фурье, получим:

$$\hat{p}(k, t) = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{1 - 4\tau^\alpha k^2 D_\alpha}} \right) H_{1,2}^{1,1} \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \left( \frac{\sqrt{1 - 4\tau^\alpha k^2 D_\alpha} - 1}{2} \right) \middle| \begin{matrix} (0,1) \\ (0,1) \end{matrix} \right] +$$

$$+ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - 4\tau^\alpha k^2 D_\alpha}} \right) H_{1,2}^{1,1} \left[ \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \left( \frac{\sqrt{1 - 4\tau^\alpha k^2 D_\alpha} + 1}{2} \right) \middle| \begin{matrix} (0,1) \\ (0,1) \end{matrix} \right]$$

где  $H_{1,2}^{1,1}$  — функции Фокса.

С учетом четности  $\hat{p}(k, t)$  по  $k$  получим решение телеграфного уравнения с дробной производной в виде интеграла:

$$p(x, t) = \frac{2}{2\pi} \int_0^\infty \hat{p}(k, t) \cos(kx) dk.$$

Второй момент или среднеквадратичное отклонение диффузионной частицы от начального положения  $\langle x^2 \rangle$  равно:

$$\langle x^2 \rangle = 2D_\alpha \tau^\alpha \left( E_{\alpha,1} \left( -\frac{t}{\tau} \right) - 1 + \frac{1}{\Gamma(1+\alpha)} \left( \frac{t}{\tau} \right)^\alpha \right), \text{ где } E_{\alpha,1} \left( -\frac{t}{\tau} \right) \text{ функция}$$

Mittag-Leffler'a.

Для аномальной диффузии характерна более медленная степенная зависимость второго момента от времени. При  $t/\tau \rightarrow 0$ ,  $\langle x^2 \rangle \rightarrow D_\alpha t^{2\alpha} / \tau^\alpha$  — баллистическое движение, а при  $t/\tau \rightarrow \infty$ , получаем  $\langle x^2 \rangle \rightarrow 2D_\alpha t^\alpha$ , этот результат соответствует аномальной диффузии с учетом инерциальных эффектов.

### Упругие свойства

Определение упругих свойств неоднородной среды с фрактальной структурой [8] можно провести по итерационной процедуре аналогично тому, как это было сделано в предыдущем разделе при определении эффективной проводимости.

Упругие свойства (объемная упругость  $K$  и модуль сдвига  $\mu$ ) СМ и НСМ можно определить с помощью формул Хашина-Штрикмана, полученных в физике композиционных материалов.

### Отрицательный коэффициент Пуассона

При внешнем воздействии на тело, его можно охарактеризовать двумя параметрами, которые определяют способность тела оказывать сопротивление изменению объема — модуль всестороннего сжатия  $k$  и изменению формы — модуль сдвига  $\mu$ .

Упругое поведение тела при однородном растяжении можно охарактеризовать коэффициентом Пуассона, который определяется отношением поперечного сжатия к продольному растяжению.

Типичные окружающие нас материалы имеют положительные коэффициенты Пуассона,  $\nu > 0$ . Коэффициент Пуассона  $\nu$  связан с  $k$  и  $\mu$ : для трехмерного изотропного тела ( $d = 3$ ):

$$\nu = \frac{1}{2} \left( \frac{3k - 2\mu}{3k + 2\mu} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{3 - 2x}{3 + 2x} \right);$$

для двумерного изотропного тела ( $d = 2$ ):

$$\nu = \frac{k - \mu}{k + \mu} = \frac{1 - x}{1 + x}, \quad x = \mu / k.$$

Таким образом, коэффициент Пуассона зависит от размерности пространства  $d$  и в общем случае для  $d$  — мерной изотропной среды коэффициент Пуассона можно определить в виде:

$$\nu = \frac{kd - 2\mu}{d(d-1)k + 2\mu} = \frac{d - 2x}{d(d-1) + 2x};$$

т.о. коэффициент Пуассона может, изменяться в пределах

$$-1 < \nu < \frac{1}{d-1};$$

т.о. коэффициент Пуассона может принимать отрицательные значения, если

$$x > \frac{d}{2}.$$

Для обычных материалов ( $d = 2, 3$ ) значения  $x = \mu / k < 1$ , то есть для обычных материалов  $\nu > 0$ .

Материал с отрицательным коэффициентом Пуассона можно получить следующими способами: выбором материала для которого выполнялось  $\mu > kd / 2$ , или созданием структуры материала размерность которой была меньше значения  $2\mu / k$ , то есть  $d < 2\mu / k$ , или сочетанием первого и второго способа. Изменение размерности возможна в фрактальных структурах. Один из фрагментов фрактальной структуры, который имеет отрицательный коэффициент Пуассона, представлен на рис. 11.



Рис. 11. Фрагмент фрактальной структуры с отрицательным коэффициентом Пуассона.

Нами были приведены численные расчеты коэффициента Пуассона<sup>V</sup> хаотической среды на основе разработанного итерационного метода усреднений [9] (рис. 12).

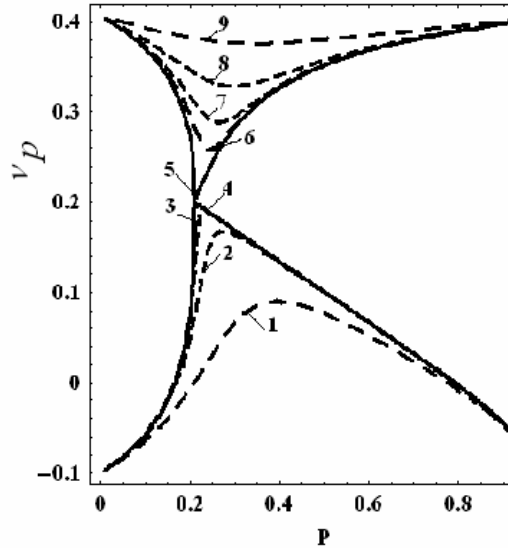


Рис. 12. Зависимость коэффициента Пуассона от концентрации  $p$  и свойств компонентов  
 $K_1 / \mu_1 = K_2 / \mu_2 = K / \mu$   
: а), б)

### Вязкоупругие свойства

Если внешнее воздействие зависит от времени, то есть напряжения  $\sigma(t)$  и деформации  $\varepsilon(t)$  зависят от времени, то закон Гука можно записать в виде:

$$\bar{\sigma}(\omega) = C^*(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega),$$

где  $\bar{\sigma}(\omega)$ ,  $\bar{\varepsilon}(\omega)$  преобразование Фурье функций  $\sigma(t)$  и  $\varepsilon(t)$  соответственно

$$\bar{\sigma}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \sigma(t) dt, \quad \bar{\varepsilon}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \varepsilon(t) dt, \quad \sigma(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \bar{\sigma}(\omega) d\omega,$$

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \bar{\varepsilon}(\omega) d\omega,$$

Комплексный модуль упругости равен

$$C^*(\omega) = C'(\omega) + iC''(\omega), \quad (A7),$$

где действительная и мнимая части модуля  $C^*(\omega)$  равны [5]:

$$C'(\omega) = C_{\infty} + \omega \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \sin \omega t dt, \quad C''(\omega) = \omega \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \cos \omega t dt.$$

Закон Гука относительно тензора модулей податливости  $S$  можно записать в виде:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = S^*(\omega) \bar{\sigma}(\omega),$$

где  $S^*(\omega) = S'(\omega) + iS''(\omega)$ ,  $S'(\omega)$  — податливость накоплений,  $S''(\omega)$  — податливость потерь.

Можно показать, что относительное рассеяние упругой энергии связано только с мнимой составляющей  $S''(\omega)$  упругих модулей.

В дальнейшем будем рассматривать изотропные среды, для которых можно ввести понятие комплексного объёмного модуля упругости  $K^*(\omega)$ .

Комплексный модуль сдвига  $\mu^*$  и комплексную вязкость  $\eta^*$  можно записать в виде:

$$\mu^*(\omega) = \mu'(\omega) + i\mu''(\omega), \quad \eta^* = \mu^*/i\omega, \quad \eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega)$$

Связь между  $\mu'(\omega)$ ,  $\mu''(\omega)$  и  $\eta'(\omega)$ ,  $\eta''(\omega)$  определяется в виде:

$$\mu'(\omega) = \omega\eta''(\omega); \quad \mu''(\omega) = \omega\eta'(\omega)$$

Для среды, которая является ньютоновской жидкостью, выполняется

$$\mu^*(\omega) = i\omega\eta'(\omega)$$

Нами был проведен анализ вязкоупругих свойств композитов с фрактальной структурой [10—13].

### Отрицательный модуль сдвига

В литературе было показано, что можно создать материалы с экстремальными, необычными свойствами, а именно с отрицательным модулем сдвига.

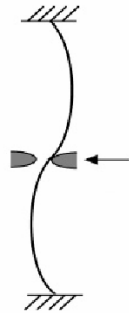


Рис. 13. Схема предлагаемой конструкции для нагружения.

Идея получения таких материалов базируется на поведении конструкции, изображенной на рис. 13. Эта конструкция (линейка изогнутая в виде буквы “S”) находится в предварительно нагруженном состоянии. При приложении к ней касательных сил она не будет сопротивляться внешнему воздействию, а будет способствовать смещению в направлении приложения сил. Таким образом, коэффициент пропорциональности (модуль сдвига) между касательными напряжениями и смещением будет отрицательным.

Такие конструкции нестабильны. Стабилизировать конструкцию можно, если их поместить в матрицу (в столбики) с стабильными свойствами, например, в полимер. Таким образом, можно создать композиционный материал, состоящий из включений с отрицательным модулем сдвига и матрицы полимера с положительным модулем сдвига.

Нами были рассмотрены упругие свойства неоднородной среды с хаотической, фрактальной структурой в которой одна фаза обладала отрицательным модулем сдвига. Анализ был проведен на основе фрактальной, иерархической модели структуры двухфазной среды и итерационного метода расчета упругих свойств [7—13]. Каждая связь характеризуется комплексным модулем сдвига  $\mu^*(i\omega) = \mu'(\omega) + i\mu''(\omega)$ .

Проведено сравнение расчетов вязкоупругих свойств по формулам Хашина-Штрикмана (“композит Хашина-Штрикмана”) композита с фрактальной структурой (рис. 14). Из расчетов вязкоупругих свойств следует, что в композите с фрактальной структурой возникают пики (“резонансы”) в широком диапазоне концентраций фаз, в то время как в “композите Хашина-Штрикмана” существует только один пик.

Основное различие в зависимости эффективного модуля сдвига от  $u$  между фрактальной структурой и “композитом Хашина-Штрикмана” заключается в том, что при концентрациях первой фазы  $0 < p < 0,8$  в неоднородной среде с фрактальной структурой существуют “резонансные” точки при различных значениях  $y = \frac{\mu_2''}{\mu_2'}$ ,  $x = \frac{\mu_2'}{\mu_1'}$ , а в “композите Хашина-Штрикмана” возникает только одна “резонансная” точка, когда  $p \rightarrow 1$  (рис. 14, а, б).

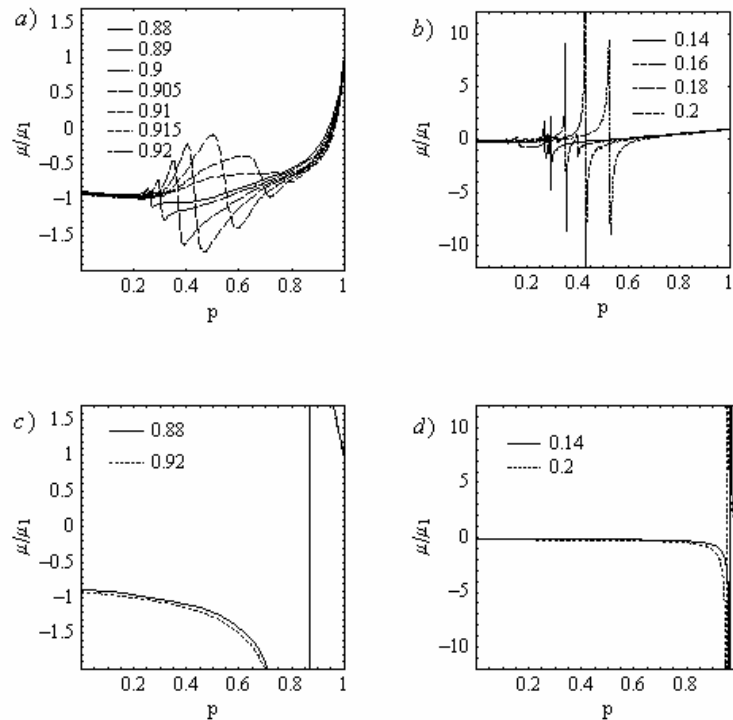


Рис. 14. Зависимость модуля сдвига от концентрации  $p$  и разных значений  $x = \mu_2' / \mu_1'$  при  $y = \mu_2'' / \mu_2' = 10^{-3}$

В заключение отметим, что создание материалов с фрактальной структурой, которые будут иметь упругие свойства, адекватные рассмотренным модельным расчетам, можно провести по следующей схеме: на первом масштабном уровне создаются “таблетки”, например, при создании материала с высокими демпфирующими свойствами “таблетка” состоит из полимерной оболочки с включением из доменов ферромагнитного материала; на втором масштабном уровне создаётся «таблетка» включениями, в которой служат “таблетки”.

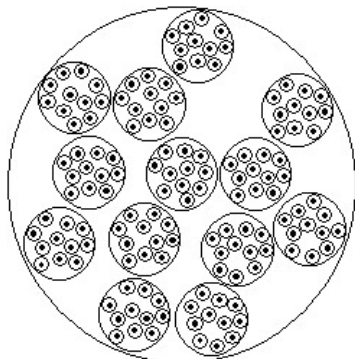


Рис. 15. Модели, полученные на первом масштабном уровне и так далее.

### Реологическую модель процесса ползучести

В 1910 г. Андраде провел испытание на ползучесть металлов при высоких температурах и при напряжениях от средних до высоких. Им была установлена зависимость деформации  $\varepsilon$  от времени  $t$  в виде  $\varepsilon(t) = \varepsilon_c + \varepsilon_p + m \cdot t^\alpha + k \cdot t$ , где  $\varepsilon_c$  — упругая деформация;  $\varepsilon_p$  — мгновенная деформация;  $m$ ,  $k$ ,  $\alpha$  — постоянные. Было установлено, что  $\alpha < 1$  (из обработки экспериментальных данных было получено:  $\frac{1}{4} < \alpha < \frac{2}{3}$ ).

Все существующие теории объясняют главным образом стадию установившейся ползучести. Убедительной теории, объясняющей неуставившуюся ползучесть, до настоящего времени нет. Это можно объяснить сложностью описания дислокационной структуры, которая изменяется от начальной структуры, возникшей в результате мгновенной пластической деформации, до дислокационной структуры, которая появляется в процессе установившейся ползучести.

Нами была создана реологическая модель процесса ползучести [14]. Для описания процесса перехода в пластическое состояние с учетом ее стохастической природы был введено понятие “пластмона” — единичного носителя перехода из упругого в пластическое состояние. Это могут быть дислокации, дефекты и другие носители. В этом случае переход в пластическое состояние можно описать по следующей схеме: вначале возникают единичные пластмоны с линейными размерами порядка  $l_0$  (нулевой масштабный уровень) затем возникают скопления (кластеры) пластмонов с линейными размерами  $l_1$  (первый масштабный уровень) и так далее пока на  $l_n$  масштабном уровне не появится область, перешедшая в пластическое состояние и пронизывающая весь образец. В этом случае пластмоны образуют фрактальное множество, то есть самоподобное множество, “масса” которого зависит от масштаба в виде  $M_f \sim l^{d_f}$ , где  $d_f$  — фрактальная размерность данного множества.

В работе [14, 17] рассмотрено неравновесное состояние среды, которое определяется фрактальной природой. Предполагалось, что неравновесное состояние определяется множеством времен событий, в которых следующее событие случается через время  $\tau_i$  после того, как произошло предыдущее событие. В этом случае в процессе эволюции системы из непрерывных состояний системы исключаются некоторые отрезки по заданному закону. Такой процесс можно характеризовать как процесс, порождаемый фрактальным состоянием с заданной фрактальной размерностью  $d_f$ .

На основе реологической модели было получено дифференциальное уравнение с дробными производными, которое описывало неустойчивую ползучесть. Решение уравнения имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1(t) = [s_0 + s_\infty \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\alpha(n+1)}}{\Gamma[\alpha(n+1)+1]}] \cdot \sigma,$$

Если  $\alpha = 1$ , то получаем

$$\varepsilon(t) = [s_0 + s_\infty \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot \left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{(n+1)}}{\Gamma(n+2)}] \cdot \sigma = \left[ s_0 + s_\infty \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \right) \right] \cdot \sigma$$

Здесь учтено, что  $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot (z)^n}{\Gamma[(n+1)]} = \exp(-z)$ ,  $z = \frac{t}{\tau}$

Было показано, что переход от строго экспоненциальной к аномальной зависимости ползучести происходит при переходе от непрерывного распределения ( $\alpha = 1$ ) к фрактальному распределению времен релаксации ( $0 < \alpha = d_f < 1$ ).

На основе полученных решений можно записать

$$\varepsilon(t) \approx \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^\alpha\right) \right] \cdot \sigma, \text{ что согласуется с результатами исследований Андраде.}$$

Действительно, если ограничиться первыми членами ряда, то зависимость  $\varepsilon(t)$  от времени примет вид:  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + a_1 \cdot t^\alpha + \dots$ , где первый член  $\varepsilon_0$  определяет ползучесть не зависящую от времени, а второй член – неустойчивую ползучесть.

Из полученного решения следует, что скорость неустойчивой ползучести определяется в виде:  $\frac{d\varepsilon_1(t)}{dt} = a_1 \cdot \alpha \cdot t^{\alpha-1} + \dots$ .

Полученные зависимости совпадают с зависимостями Андраде, которые определены из экспериментальных исследований. Сравнение полученных зависимостей позволяет предположить, что фрактальное множество времен релаксации, которое лежит в основе неустойчивой ползучести Андраде, имеет размерность  $\frac{1}{4} < d_f < \frac{2}{3}$ .

### Выводы

Предложена простая перколяционная модель, построенная на иераргических решетках. Главная идея состоит в поэтапном усреднении физических параметров на различных уровнях масштаба неоднородной среды. Разработанная модель полезна для анализа проводимости, диэлектрических и упругих свойств неоднородных сред с фрактальной структурой. Известно, что некоторые из таких сложных структур могут обладать удивительными свойствами. Системы, которые показывают необычные свойства, нами изучались компьютерным моделированием и аналитически. Полученные нами результаты, являются более общими, чем результаты, которые базируются на модели эффективной среды,

теории перколяции и теории возмущений, так как в нашей модели нет малого параметра (мы используем функцию ренормализации, которая точна при любых значениях концентраций компонентов неоднородной среды).

*Основываясь на идеях метода ренорм-групповых преобразований и теории фракталов определены эффективные свойства неоднородной среды с хаотической структурой. Для построения модели структуры композита со случайным распределением компонентов (фаз) были использованы фрактальные множества, полученные на прямоугольных решетках [V. V. Novikov, “Physical properties of fractal structures”, p.93-284. In the book “Advances in Chemical Physics, Volume 133, Fractals, Diffusion and Relaxation in Disordered Complex Systems”(J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 2006)] Проведено сравнение вычисления эффективных свойств композита с экспериментальными данными и с вычислениями, основанными на приближении эффективной среды.*

*Ключевые слова: композит, фрактал, ренорм-групповые преобразования.*

*The effective property of a heterogeneous medium with chaotic structure is defined basing on the ideas of the renormalization group transformation method and the theory of fractals. The fractal sets obtained from rectangular lattices have been used to construct the structure of a composite with random distribution of components (phases) [V. V. Novikov, “Physical properties of fractal structures”, p.93-284. In the book “Advances in Chemical Physics, Volume 133, Fractals, Diffusion and Relaxation in Disordered Complex Systems”(J. Wiley, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 2006)]. The calculation of effective property of a composite is compared with experimental data and with the calculations based on effective medium approximation.*

*Keywords: composites, fractal structure, renormalization group transformation method.*

1. Novikov V. V. Physical Properties of Fractal Structures: In the book “Fractals, diffusion and relaxation in disordered complex systems” Edited by Stuart A. Rice, Guest editors: William T. Coey and Yuri P. Kalmykov, JOHN WILEY & SONS, New York – Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore, 2006.
2. Privalko V. P., Novikov V. V. “The Science of Heterogeneous Polymers: Structure and Thermophysical Properties”, Chichester, London, Wiley, 1995.
3. Новиков В. В., Белов В. П. Обратное ренормгрупповое преобразование в задаче о протекании по связям, ЖЭТФ, 106, 780, (1994).
4. Новиков В. В., Wojciechowski K. W. Частотная зависимость диэлектрических свойств композитов типа металл-диэлектрик, ФТТ, **44**, 1963 (2002).
5. Novikov V. V., Zubkov D. Y. Conductivity in a magnetic field of a three — dimensional composite with a random fractal structure, Phys. Rev. **B 73**, 1 (2006).
6. Novikov V. V., Privalko V. P. Temporal fractal model for the anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure, Phys. Rev. E, **64**, 031504, (2001).
7. Novikov V. V., Wojciechowski K. W., Komkova O. A., Thiel T. Anomalous relaxation in dielectrics. Equations with fractional derivatives, Materials Science — Poland, **23**, No. 4, (2005).
8. Novikov V. V., Wojciechowski K. W., Belov D. V., Privalko P. V. “Elastic properties of inhomogeneous media with chaotic structure”, Phys. Rev. **E 63**, 036120 (2001).
9. Новиков В. В., Wojciechowski K. W. Отрицательный коэффициент Пуассона фрактальных структур, ФТТ, **41**, 2147 (1999).
10. Novikov V. V., Friedrich Chr., Viscoelastic properties of composite materials with random structure, Phys. Rev. **E72**, 021506 (2005).
11. Новиков В. В., Wojciechowski K. W. Вязкоупругие свойства неоднородных сред с фрактальной структурой, ЖЭТФ, **95**, 462 (2002).
12. Новиков В. В., Wojciechowski K. W. Вязкоупругие свойства фрактальных сред, ПМТФ, **41**, 149 (2000).
13. Novikov V. V., Wojciechowski K. W. Extreme viscoelastic properties of composites of strongly inhomogeneous structures due to negative stiffness phases, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, No. 3, 645–652 (2005).
14. Новиков В. В. Фрактальная модель ползучести неоднородных сред, Укр. Физ. Ж., **49**, No. 1, 117—122, (2001).

---

## IV. Результати впровадження наукових досліджень

---

УДК 621.762

Л. А. Рябичева\*

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ

*Удосконалення порошкових технологій для практичної реалізації. Представлені удосконалені технології виготовлення порошкових виробів на основі теоретичних і експериментальних даних, що забезпечують отримання виробів із заданими властивостями. Розроблена технологія виготовлення фільтрів з високопористих волокнових матеріалів. Запропонована технологія переробки шлаків виробництва вторинного алюмінію для використання в металургійній промисловості як розкислювача. Представлена технологія отримання мідного порошку з відходів провідників струму. Розроблені роторні технології виробництва високощільних порошкових виробів, виконані за міжнародним науково-дослідним проектом в рамках європейської програми "Eureka".*

*Ключові слова: порошкові матеріали, властивості, фільтр, шлак, алюміній, мідний порошок, роторні технології, високощільні вироби.*

Разработка новых материалов и технологий их получения является объективной необходимостью технического и социального развития общества. Материаловедение развивается в двух взаимосвязанных направлениях, которые позволяют объединить фундаментальные исследования с технологиями получения материалов, необходимых промышленности. В Донбасском регионе, где сосредоточены предприятия металлургической, машиностроительной, химической, горнодобывающей промышленности, создание новых материалов непосредственно связано с проблемами региона. Это обуславливает направление теоретических и прикладных работ по материаловедению, которые выполняются на кафедре "Прикладное материаловедение" Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля.

Важной составляющей теоретического материаловедения является компьютерное моделирование структуры и свойств материалов, в результате которого прогнозируются новые материалы с улучшенными свойствами, разрабатываются технологические режимы изготовления материалов и изделий из них, направленные на улучшение качества продукции без больших затрат.

В создании новых материалов различного назначения важное место занимает порошковая технология, позволяющая целенаправленно конструировать структуру и свойства материалов и производить изделия с минимальными отходами, а также решать многие проблемы охраны окружающей среды.

К числу наиболее перспективных материалов относятся функциональные порошковые материалы с заданными физико-механическими свойствами, ко-

---

\*©Людмила Олександрівна Рябичева працює в Східноукраїнському національному університеті ім. Володимира Даля з 1968 р. в області створення й дослідження порошкових матеріалів на основі деформаційно-термічних режимів зміцнення й технологій одержання виробів з них. Опубліковано близько 180 наукових праць, серед них монографії та навчальні посібники.

которые определяются условиями работы изделия. Требуемый комплекс физико-механических свойств достигается путем оптимизации содержания различных компонентов материала при заданной величине пористости, которая может быть получена в результате различных видов обработки. Создание новых многокомпонентных порошковых материалов с заданными свойствами, которые обеспечивают высокую размерную точность и качество поверхностей готовых изделий, невозможно без детального анализа явлений, происходящих в процессе уплотнения порошков. Необходим сравнительный анализ физико-механических свойств целого ряда однотипных материалов с различным содержанием компонентов и различной пористостью. Для решения таких задач широкое применение получили метод крупных частиц, метод граничных элементов и метод конечных элементов (МКЭ). При прогнозировании свойств порошковых материалов аналитическими методами на основе механики сплошных сред при увеличении числа компонентов в материале снижается точность вычислений, а также имеются трудности по учету взаимного влияния компонентов материала на его свойства. Экспериментальная оптимизация состава и свойств материалов очень трудоемка. Необходимость прогнозирования физико-механических свойств многокомпонентных порошковых материалов с учетом взаимного влияния всех компонентов и пористости потребовала поиска более адекватных и надежных методов.

Наиболее доступным и универсальным инструментом многофакторного математического моделирования, исследования и прогнозирования свойств порошковых материалов и изделий из них является МКЭ. Разработана усовершенствованная методика моделирования физико-механических свойств многокомпонентных порошковых материалов методом конечных элементов с использованием программы-решателя LS-DYNA [1, 2]. Математическая модель представляет собой систему определяющих уравнений, которые характеризуют физико-механические свойства компонентов, и позволяет учитывать их взаимодействие. При этом конечные элементы, представляющие различные компоненты, помещены в общую сетку. Для всех компонентов применяется упруго-пластическая модель, позволяющая воспроизводить упругую и пластическую составляющие напряжений и деформаций, а также учитывать эффекты скоростного и деформационного упрочнения при моделировании механических испытаний.

Модель опробована для прогнозирования физико-механических свойств медно-никелевого порошкового материала пористостью 10–30% и содержанием никеля 10–30% при испытании на сжатие. Исходными данными являются объемные доли компонентов, их физические и механические свойства, а также заданная величина плотности (табл. 1).

В ходе математического эксперимента определяли плотность, модуль Юнга, предел текучести, предел прочности и коэффициент Пуассона. По результатам моделирования и экспериментов построены кривые течения при сжатии, которые хорошо согласуются между собой. Относительная погрешность вычисления не превышает 10%.

Механические свойства исследуемых материалов, полученные в результате конечно-элементного моделирования и лабораторных испытаний, приведены в табл. 2.

Важным научным направлением в материаловедении является изучение поведения материалов в экстремальных условиях: при высоких давлениях и температурах. Одной из проблем обработки металлов является исследование процессов деформации и разрушения.

Таблиця 1

## Компоненты материала и их исходные свойства

| № п/п | Компонент  | Объемная доля, % | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Модуль Юнга, МПа  | Коэф. Пуассона | $\sigma_T$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа |
|-------|------------|------------------|------------------------------|-------------------|----------------|------------------|------------------|
| 1     | Медь       | 70—90            | 8940                         | $1,20 \cdot 10^5$ | 0,33           | 120              | 220              |
| 2     | Никель     | 10—30            | 8897                         | $2,03 \cdot 10^5$ | 0,31           | 210              | 450              |
| 3     | Кобальт    | 5                | 8900                         | $2,09 \cdot 10^5$ | 0,31           | 200              | 350              |
| 4     | Железо     | 2                | 7850                         | $2,10 \cdot 10^5$ | 0,28           | 200              | 280              |
| 5     | Марганец   | 1                | 7470                         | $1,98 \cdot 10^5$ | 0,22           | 210              | 430              |
| 6     | Титан      | 3                | 4505                         | $1,10 \cdot 10^5$ | 0,34           | 160              | 530              |
| 7     | Графит     | 1                | 1800                         | $0,85 \cdot 10^5$ | 0,43           | 100              | 120              |
| 8     | Пористость | 10—30            | 0                            | 0,00              | 1,00           | 0                | 0                |

Таблиця 2

## Расчетные и экспериментальные свойства материалов

| Название материала | Объемная доля, % |        | Вид данных | Пористость, % | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Модуль Юнга, Па   | Коэф-фициент Пуассона | $\varepsilon$ , % | $\sigma_T$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа |
|--------------------|------------------|--------|------------|---------------|------------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|------------------|------------------|
|                    | Медь             | Никель |            |               |                              |                   |                       |                   |                  |                  |
| Материал 1         | 90               | 10     | P          | 10            | 8046                         | $1,53 \cdot 10^5$ | 0.42                  | 36                | 320              | 430              |
|                    |                  |        | Э          | 8             | 8110                         | $1,65 \cdot 10^5$ | 0.40                  | 40                | 340              | 460              |
| Материал 2         | 80               | 20     | P          | 20            | 7152                         | $8,75 \cdot 10^4$ | 0.38                  | 30                | 280              | 370              |
|                    |                  |        | Э          | 17            | 7350                         | $9,15 \cdot 10^4$ | 0.35                  | 33                | 300              | 390              |
| Материал 3         | 70               | 30     | P          | 30            | 6560                         | $6,86 \cdot 10^4$ | 0.35                  | 30                | 250              | 300              |
|                    |                  |        | Э          | 32            | 6245                         | $6,56 \cdot 10^4$ | 0.31                  | 28                | 230              | 270              |

P — расчетные данные; Э — экспериментальные данные

Моделирование позволяет решать практически любые технологические задачи. Таким путем решена задача оценки ресурса пластичности металла при нагружении и высоких температурах с использованием МКЭ и программы-решателя LS-DYNA [3, 4]. При этом для исследования устойчивости пластического равновесия точек образца при деформировании применена функция Ляпунова. В случае вязкого разрушения функцией Ляпунова является скорость изменения интенсивности напряжений в области разрыхления металла, а аргументом — интенсивность деформаций. По мере исчерпания ресурса пластичности в опасных зонах рост интенсивности напряжений все более опережает рост степени деформации. Следовательно, растет и скорость увеличения интенсивности напряжений по отношению к степени деформации. В зонах вероятного разрушения тела происходит резкое увеличение на 1–2 порядка скорости изменения интенсивности напряжений после достижения предельной степени деформации для данных температурно-скоростных условий деформирования. Например, в процессе сжатия образца из стали 45X при температуре 1150 °C и коэффициенте трения 0,2 со скоростью 10 м/с на кромке верхней торцевой поверхности образца интенсивность

напряжений возрастает со 100 до 120 МПа при изменении степени деформации с 36 до 50%, а затем со 120 до 150 МПа, при увеличении степени деформации с 50 до 52%. Это соответствует началу вязкого разрушения, так как интенсивность напряжений достигла предела прочности для данных условий.

Порошковые материалы имеют достаточно сложную структуру. Их свойства формируются как за счет состава компонентов, так и за счет технологических параметров процесса получения материала. Использование высокоэнергетических методов их изготовления позволяет достичь необходимого уровня механических и эксплуатационных свойств. Получила дальнейшее развитие теория пластичности пористых тел с учетом скоростной чувствительности. На основе известных положений, разработанных в ИПМ НАН Украины [5, 6], предложены микромеханическая и феноменологическая модели пластического течения пористого тела, которые дают возможность оценить скоростную чувствительность материальных параметров и реологические свойства твердой фазы [7].

Для учета влияния скорости деформации использован модифицированный вид функций пористости с учетом коэффициентов скоростной чувствительности, один из которых характеризует чувствительность эволюции порового пространства деформируемого пористого тела к скорости деформации, другой — чувствительности упрочнения к скорости деформации. Разработанные модели применены к решению технологических задач изготовления компактного материала из порошковой заготовки при сжатии в закрытой матрице и радиальном обжатии в матрице с гладкими стенками [8].

Научные исследования в области материаловедения всегда являются ценными, если они находят применение в промышленности. Развитие энергомашиностроения, химической промышленности и других отраслей невозможно без создания новых материалов, к которым относятся пористые волокновые материалы, применяемые для фильтров. Сочетание необходимых физико-механических свойств обуславливает их широкое применение в качестве фильтрующих элементов, смесителей, аэраторов, глушителей шума, теплообменников, катализаторов. Большая номенклатура типоразмеров и материалов из волокон позволяет получить фильтрующие материалы с высокой задерживающей способностью (до 2–4 мкм) и работающих как в агрессивных средах, так и при повышенных температурах. Выполнены работы по развитию теории деформации при профилировании волокон синусоидальной формы, разработана безотходная технология и оборудование для получения волокновых материалов для деталей повышенного качества транспортного и химического машиностроения. Исследования выполнены при изготовлении волокновых материалов из меди М2, нихрома Х20Н80, стали 03Х18Н9Т, константана МНМц40–1,5. Определены оптимальные параметры профилирования волокон синусоидальной формы при уплотнении, что дало возможность регулировать плотность и размеры изделия. Установлены закономерности изменения пористости от параметров деформации волокон при получении ими синусоидальной формы. Изучение структуры волокнового материала показало, что полученная в результате профилирования форма волокон сохраняется и влияет на размер пор и, соответственно, на эксплуатационные свойства изделий. Размеры пор уменьшаются с уменьшением параметров волокна, что приводит к улучшению комплекса физико-механических свойств материала. Установлено влияние технологических параметров деформирования при изготовлении волокон синусоидальной формы на механические и гидравлические свойства волокновых материалов и способность их к разрушению, благодаря чему получена возможность изготовления изделий с заданными свойствами. Максимальные предел прочности при пористости 40% изменяется от 57 МПа для волокнового материала

из меди до 118 МПа для материала из нихрома. Волокновые материалы в сравнении с порошковыми пористыми аналогами имеют более высокую пластичность. При пористости 50% относительное удлинение находится в пределах 20–27%. Максимальные значения коэффициента гидравлического сопротивления позволяют использовать их при значительных перепадах давления [9, 10].

Из высокопористых волокновых материалов из меди М2 и нержавеющей стали 03Х18Н9Т изготовлены фильтры очистки масел при производстве полиэтилена на Северодонецком ПО “Азот” (рис. 1). Стойкость фильтров в 3–5 раз выше, чем сетчатых производства Германии. На этом же предприятии при производстве фталевого ангидрида из ортоксилола применяется носитель катализатора, изготовленный из высокопористого волокнового материала — стали 03Х18Н9Т. Это позволило повысить скорость окисления оксида углерода и сократить расход дорогостоящих каталитических компонентов.

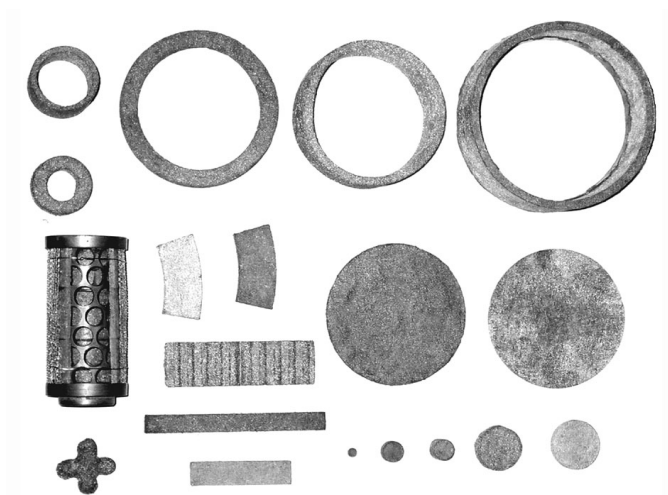


Рис. 1. Детали из волокновых материалов

В Украине ежегодный прирост твердых промышленных отходов составляет 1,4–1,5 млрд. тонн. Нагромождение в отвалах такого количества металлургических отходов приводит к исключению полезных площадей из хозяйственного оборота, загрязнению окружающей среды. На предприятиях металлургического комплекса наибольшую массу отходов составляют сопутствующие продукты плавки — металлургические шлаки и шламы. Существующие способы переработки шлаков, основанные на химических и механических процессах, сопровождаются образованием пыли и загрязнением окружающей среды. Разработана технология переработки шлаков производства вторичного алюминия в брикеты для использования их в металлургической промышленности в качестве раскислителя. Создана теория деформации и межчастичных связей при прессовании гетерогенной смеси частиц металла и оксидов путем сдвига, на основе которой разработана технология брикетирования шлаков производства вторичного алюминия и никельсодержащих шламов. При давлении прессования, равном 170–175 МПа, и угле наклона рабочей поверхности пуансона 20° получены плотность брикетов из алюмошлаков 2,13–2,15 г/см<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие 84,5 МПа и стойкость брикетов до разрушения 190 суток. Применение процесса прессования со сдвигом позволило увеличить прочность брикетов в 2,4 раза, а стойкость до разрушения в 1,75 раз [11, 12].

Перспективными являются порошковые материалы на основе цветных металлов и сплавов. Изготовление таких материалов дает значительный экономический эффект в различных отраслях промышленности. Разработана технология получения и исследованы физико-технологические свойства медного порошка, полученного из отходов проводников тока. Химический состав порошка, %: 99,7Cu, 0,18Fe, 0,10O, 0,1Si. Гранулометрический состав  $<0,160$  мм. Медный порошок имеет форму частиц, близкую к сферической, с шероховатой поверхностью, что обеспечивает его высокую уплотняемость [13]. Из такого медного порошка изготовлены детали плазмотрона (рис. 2). Полученный медный порошок применен для изготовления антифрикционных деталей из порошковой бронзы: при плотности равной  $8,56 \text{ г/см}^3$ , скорости скольжения  $1,1 \text{ м/с}$ , давлении  $2,25 \text{ МПа}$  интенсивность изнашивания составляет  $0,51 \cdot 10^{-14} \text{ мкм/км}$ .



Рис. 2. Детали из медного порошка, полученного из отходов проводников тока

Ведутся работы по созданию конструкционных гетерогенных материалов на основе железа для деталей транспортного машиностроения (рис. 3). При этом использованы разные схемы деформирования: радиальная штамповка, осадка в закрытой матрице, пуансоном, не заходящим в полость матрицы, пуансоном, заходящим в полость матрицы [14, 15]. Порошковые материалы, полученные холодной и горячей штамповкой, при плотности, равной компактному материалу, имеют свойства на уровне материалов аналогичного химического состава, полученных литьем и обработкой давлением.



Рис. 3. Детали из гетерогенных порошковых материалов на основе железа

Одним из показателей востребованности результатов отечественных научных исследований и разработок является интерес, проявляемый к ним со стороны зарубежных научных организаций и производственных фирм. Поэтому участие научных коллективов в международных научно-исследовательских проектах есть подтверждение важности тематики и высокого уровня выполняемых исследований.

В ВНУ ім. В.Даля более 15 лет существует научно-исследовательский коллектив (НИК) “Специальные методы пластической деформации”, которым руководит доцент, к.т.н. Стоянов А.А. Основные направления исследований коллектива — разработка и создание технологических процессов пластической деформации порошковых материалов с заданной структурой и свойствами, автоматизация технологических процессов в порошковой металлургии, создание новых деформационных ресурсосберегающих технологий.

С 1995 года ученые и специалисты НИК участвуют в выполнении международных договоров и программ международного сотрудничества. Первый в Украине международный научно-исследовательский проект в рамках Европейской программы “Eureka” выполнен именно этим коллективом в 1997–2001 годах, когда в странах Восточной Европы наблюдался подъем промышленного производства. Увеличивался выпуск промышленного оборудования, автомобилей, сложной бытовой техники. На промышленных предприятиях была высока потребность в качественных конструкционных изделиях, в том числе, производимых из металлических порошков. Поэтому международный научно-исследовательский проект “Порошковая металлургия, высокоточная роторная технология и оборудование”, выполнявшийся в Украине, Польше, Чехии и Швеции, был своевременным и актуальным. По классификации Секретариата программ “Eureka” в Брюсселе проект был обозначен E! 1806 “Rotor”.

Основной научно-технической задачей, которая решалась научными организациями стран-партнеров при выполнении проекта, являлась разработка новой прогрессивной высокоточной роторной технологии и оборудования для массового производства порошковых конструкционных изделий, в которой совмещены процессы прессования, калибровки, финишной обработки и контроля. Такая технология и оборудование в условиях массового производства снижают трудоемкость изготовления порошковых конструкционных деталей при обеспечении их размерной точности и высокой плотности.

Задачами украинского партнера при выполнении проекта были экспериментальные и теоретические исследования многооперационных роторных технологий производства высокоплотных порошковых изделий и создание на их основе прогрессивной технологии производства конструкционных деталей типа колец подшипников качения, а также проектирование, изготовление, сборка, наладка и внедрение высокопроизводительной роторной машины для производства таких колец [16–18]. Совместно со шведским партнером, фирмой Hognas, был подобран оптимальный состав порошковых сталей, наиболее подходящих для данного типа деталей, проведен обширный комплекс исследований влияния параметров многооперационной технологии на свойства получаемых материалов [19, 20]. Результатом совместных работ с чешским партнером, фирмой Impremetal, стали исследования контактно-усталостной прочности и выносливости колец подшипников качения, изготовленных с применением многооперационной роторной технологии из порошковых сталей [21, 22].

В результате выполнения проекта разработана новая прогрессивная высокоточная роторная технология изготовления порошковых изделий и оборудование для её реализации. На данную технологию получено 2 патента: польский патент по системе РСТ № РСТ/PL00/00098 от 11.01.2001 г. и европейский патент № EP 1 246 950 B1 от 23.07.2003 г. Новая технология отмечена наградой премьер-министра Польши за победу в конкурсе “Польский продукт будущего” в 2000 году; наградой губернатора Воеводства Великопольского в 2003 г. за достижения в области науки и технологий; несколькими поощрительными наградами за участие в международных технологических и хозяйственных выставках и ярмарках.

Для проведения исследований в материаловедении в направлении создания новых материалов и реализации их в общественном производстве, формирования инновационной стратегии долгосрочного экономического развития необходимо увеличение финансирования научной базы и подготовки высококвалифицированных научных специалистов. С этой же целью необходимо расширять и диверсифицировать связи академической, вузовской и отраслевой науки с известными европейскими и мировыми научными центрами, активизировать процесс создания научно-технических центров и других структур, которые в перспективе должны образовать основной стержень научно-технологического и инновационного процесса.

*Представлены усовершенствованные технологии изготовления порошковых изделий на основе теоретических и экспериментальных данных, обеспечивающие получение изделий с заданными свойствами. Разработана технология изготовления фильтров из высокопористых волоконных материалов. Предложена технология переработки шлаков производства вторичного алюминия для использования в металлургической промышленности в качестве раскислителя. Представлена технология получения медного порошка из отходов проводников тока. Разработаны роторные технологии производства высокоплотных порошковых изделий, выполненные по международному научно-исследовательскому проекту в рамках европейской программы "Eureka".*

*Ключевые слова: порошковые материалы, свойства, фильтр, шлак, алюминий, медный порошок, роторные технологии, высокоплотные изделия.*

*The enhanced technologies for production of powder parts are presented on the basis of theoretical and experimental data that ensure fabrication of parts with specified properties. The production technology of filters from high-porous fibrous materials was developed. The recycling technology is proposed for utilization of secondary aluminium fabrication dross at the metallurgy industry as a deoxidizing agent. The technology for manufacturing of copper powder from wastes of current conductors is presented. The rotary technologies were developed for production of the high-density powder parts performed according to the international scientific-research project in the framework of the European program "Eureka".*

*Keywords: powder materials, properties, filter, dross, aluminium, copper powder, rotary technologies, high-density parts.*

1. Рябичева Л. А., Усатюк Д. А., Никитин Ю. Н. Конечно-элементное моделирование процесса прессования изделий из двухкомпонентного высокоплотного порошкового материала // Современное материаловедение. Достижения и проблемы. Труды международной конференции. Киев, 2005. – С. 828–829.
2. Ryabicheva L., Usatyuk D. Numerical simulation and forecasting of mechanical properties for multi-component nonferrous dispersion-hardened powder materials // Powder metallurgy world congress and exhibition "EURO PM2006" / 24–28 September, BEXCO, Busan, Korea, 2006. – P.1168-1172.
3. Рябичева Л. А., Усатюк Д. А. Компьютерное моделирование потери устойчивости при осадке // Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском у металургії і машинобудуванні: Тематик.зб. наук.пр. – Краматорськ: ДДМА, 2006. – С. 91-96.
4. Рябичева Л. А., Усатюк Д. А. Метод функций Ляпунова в исследовании вязкого разрушения при горячем деформировании // Тезисы докладов 111 Евразийской научно-технической конференции "Прочность неоднородных структур", Москва 18–20 апреля 2006 г., МИСиС. – С. 192.
5. Скороход В. В. Актуальные проблемы континуальной теории и структурного моделирования процессов деформации порошков и пористых тел // Реологические модели и процессы деформирования пористых порошковых и композиционных материалов. – Киев: Наук. думка, 1985. – С. 6–11.
6. Штерн М. Б., Сердюк Г. Г., Максименко Л. А. и др. Феноменологические теории прессования порошков. – Киев: Наук. думка, 1982. – 140 с.

7. *Ryabicheva L., Kravtsova Yu.* The strain rate effect on material parameters of porous billets during forging // Powder metallurgy world congress and exhibition / Vienna, 2004. – 5. – P. 1158–1162.
8. *Ryabicheva L., Kravtsova Yu., Usatuk D.* Using the plasticity theory with taking into account the rate sensitivity to radial reduction of porous bodies // Powder metallurgy world congress and exhibition “EURO PM2005” (October 2–5, 2005, Prague, Czech Republic). 2005 – 6. – P. 1247–1251.
9. *Карташова Л. И., Сало В. И.* Свойства пористых материалов из волокон меди и никрома // МиТОМ. – 1992, № 2. – С. 21–23.
10. *Рябичева Л. А., Сало В. И.* Технологическое применение волоконных материалов // Металлообработка, 2001, № 1. – С. 49–52.
11. *Никитин В. В.* Исследование влияния сдвигового компактирования на упрочнение труднодеформируемых сыпучих материалов // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском в машинобудуванні і металургії: тематич.зб.наук.праць – Краматорськ: ДДМА, 2000. – С. 225–227.
12. *Рябичева Л. А., Никитина Л. А., Никитин В. В.* Исследование условий брикетирования албюминий- и никельсодержащих шлаков // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні: зб. наук. пр. – Луганськ: Вид-цтво СУДУ, 2001. – С. 83–86.
13. *Рябичева Л. А., Никитин Ю. Н., Цыркин А. Т., Марков В. Л.* Технология получения порошка меди из отходов проводников тока // Металлообработка. – 2004, № 3. – С. 40–42.
14. *Рябичева Л. А., Цыркин А. Т., Хищенко В. Ф., Матарнех Б. Т.* Схемы деформирования порошковых деталей различной сложности // Металлообработка. – 2002, № 3. – С. 44–47.
15. *Ryabicheva L., Tsyarkin A.* The technologies of complex parts production from porous billets // Powder metallurgy world congress and exhibition / Vienna, 2004. – 5. – P. 1147–1151.
16. *Stoyanov A., Leshinsky V., Sevastyanov E.* – Theory of Plastic Flow of Porous Material with Dislocations. Materials of the international conference on powder metallurgy & particulate materials 2000 – USA, New York, Hilton. May 30 – June 3, 2000.
17. *Leszczynski V., Weinert H., Stoyanov A., Kuchma Y.* Multifunctional rotor equipment for sizing and other technological operations. W: Second international conference on powder metallurgy RoPM 2000. Conference Guide Cluj-Napoca/Romania July 6–8, 2000. – 6 s.
18. *Stojanov A.* Technologia dokuwania części z materiałów proszkowych w liniach kołowych. Publikacja Konferencji naukowo-technicznej Obróbki Plastycznej "Konstrukcja i Technologia Wytłózek i Wyprasek". Poznań-Czerniejewo, 14–16 czerwca 2000. – P. 17–21.
19. *Stojanov A., Wisniewska-Weinert H., Leszczynski V., Bubacz M.* Jakość części wykonanych ze stopowych materiałów proszkowych w produkcji masowej. Publikacja Konferencji naukowo-technicznej QUALITY-2001 „Inżynieria Jakości w Technikach Wytwarzania”. Częstochowa-Kokotek, 8–9 października 2001. – P. 166–172.
20. *Stojanov A.* Technologia dokuwania części z materiałów proszkowych w liniach kołowych. Publikacja Konferencji naukowo-technicznej Obróbki Plastycznej "Konstrukcja i Technologia Wytłózek i Wyprasek". Poznań-Czerniejewo, 14–16 czerwca 2000. – P. 17–21.
21. *Stojanov A., Leshchinsky V., Weinert H., Bubacz M., Lisowski J., Romanowski M.* Precision Multioperational Cold Forging of the Powder Rings. Publikacja European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy “EURO PM 2001”. Nice, France. Tom 4. – P. 278–283.
22. *Stojanov A., Wisniewska-Weinert H., Leszczynski V., Lisowski J.* Dokładne kształtowanie części ze stopowych materiałów proszkowych na osnowie zelaza // Archiwum technologii maszyn i automatyzacji. Komisja Budowy Maszyn Polskiej Akademii Nauk. Oddział w Poznaniu. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2002. Vol. 22, nr.1. – S. 197–206.

УДК 661:548.55; 661.539.1.074; 661.143

**В. Д. Рыжиков\*, Б. В. Гринев,  
А. Д. Ополонин, Е. К. Лисецкая, С. Н. Галкин**

## **КРИСТАЛЛЫ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ АІВІІІ И ДЕТЕКТОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ЦИФРОВОЙ РАДИОГРАФИИ**

*Вивчені сцинтиляційні характеристики кристалів з'єднань  $A^{II}B^{VI}$ , легованих ізовалентним активатором, досліджена структура центрів люмінесценції. Порівняльний аналіз раніше запропонованих механізмів випромінювання на ізовалентних ловушках або на центрах за участю власних точених дефектів кристалічної решітки доводить до висновку про перевагу саме другого механізму. Була відпрацьована дослідно-промислова технологія отримання сцинтиляторів  $ZnSe(Te)$  діаметром до 40 мм та довжиною до 100 мм. Елементи з цих кристалів поставляються замовникам для використання детекторних блоках інспекційної та медичної апаратури. Перевагами цього сцинтилятора разом з високим світло виходом є низький рівень післясвечіння негіроскопічність, термо- та радіаційна стабільність.*

*Ключові слова: кристали сцинтиляторів, комбіновані детектори, томографи, центри люмінесценції, ізовалентні домішки.*

### **Введение**

В большинстве компьютерных томографов (КТ) применяются комбинированные детекторы “сцинтиллятор-фотодиод” (СЦ-ФД). Широкий динамический диапазон чувствительности ( $10^3$ – $10^4$ ) и малая апертура детекторов обеспечивают высокое пространственное разрешение много элементных детекторов. Необходимым условием для быстрого опроса большого числа каналов детекторов (1000 каналов и более) являются короткое время высвечивания и низкий уровень послесвечения сцинтилляторов. Послесвечение, допустимое для сцинтилляторов третьего поколения томографов, разработанных в девяностых годах, составляло 0,1% через 10 мс. В настоящее время его значение должно быть в пределах (0,01–0,001)% через 10 мс.

Послесвечение широко используемых щелочно-галогидных кристаллов  $CsI(Tl)$  — около 1% через 10 мс. Характеристики монокристаллов сложных оксидов  $CdWO_4$  соответствуют вышеназванным требованиям. Однако, при работе в паре с кремниевым ФД световыход  $CdWO_4$  не превышает 25–30% относительно  $CsI(Tl)$ . Таким образом, остается актуальной проблема разработки сцинтилляторов, превосходящих по световыходу, кинетике люминесценции и спектральному согласованию с ФД  $CsI(Tl)$ .

D.C.Thomas, Madden, Merz и др. в работах [1, 2] представили методику получения сцинтилляторов на основе кристаллов  $A^{II}B^{VI}$ , легированных изовалентными примесями (ИБП) и содержащих изоэлектронные ловушки. Сцинтиллятор  $CdS(Te)$  был исследован более детально, чем другие. Данный сцинтиллятор рекомендовался главным образом к применению в области спектрометрии. Томография в то время еще не получила широкого развития.

Наши ранние работы [3, 4] заполнили этот пробел. Усовершенствование технологии изготовления  $CdS(Te)$  обеспечило получение таких кристаллов,

\*©Гриньов Борис Вікторович, директор Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, академік НАН України, видатний вчений в галузі матеріалознавства, спеціалізується в дослідженнях та розробці сцинтиляційних матеріалів, В. Д. Рижи́ков, А. Д. Ополонін, Е. К. Лисецька, С. Н. Галкін — співробітники цього ж Інституту.

послесвечение которых в 2–3 раза ниже по сравнению с CsI(Tl). Однако, световой выход CdS(Te) оставался низким даже в условиях хорошего спектрального согласования с кремниевым ФД. Более углубленные исследования механизма излучательной рекомбинации показали, что природа полос люминесценции на длинах волн  $\lambda_{\text{макс}} = 600$  нм и  $\lambda_{\text{макс}} = 730$  нм, раньше приписывалась изолированным и спаренным изоэлектронным ловушкам, принципиально различающимся по механизмам передачи энергии возбуждения.

Сравнение результатов, полученных при исследовании нелегированного кристалла CdS, подверженного бомбардировке электронами [5, 6], отжигу в парах собственных компонентов [7], а также изовалентному легированию [8] указывают на то, что междоузельный кадмий  $\text{Cd}_i$  (Л-600 нм) и вакансия серы  $\text{V}_s$  (Л-730 нм) участвуют в образовании излучательных центров рекомбинации (рис. 1).

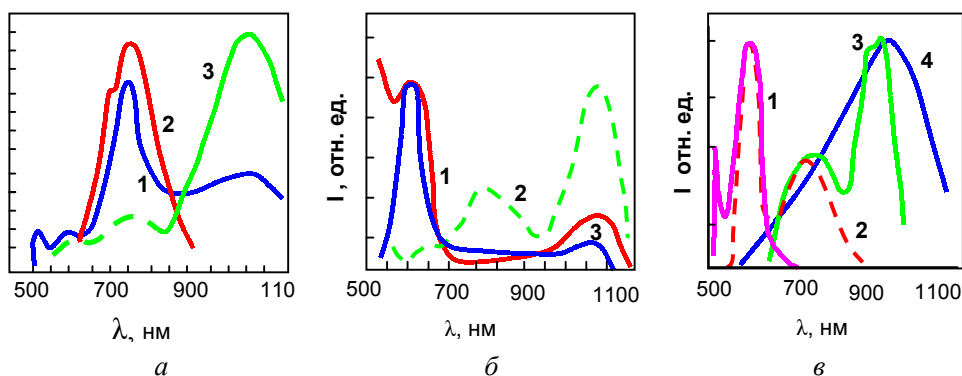


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов сульфида кадмия:

*а* — облученных быстрыми электронами с энергией более 115 кэВ (1,2) и более 280 кэВ (3);  
*б* — после выращивания (1), отожженных в парах серы (2), вакууме (3); *в* — легированного теллуридом после выращивания (1), после отжига в парах кадмия (2), среде стехиометрического состава 900°C (3) и 600°C (4)

В то же время невысокое значение световыхода CdS(Te) (около 60% относительно CsI(Tl)), и наличие медленной компоненты люминесценции ограничили применение CdS(Te) в детекторах типа СЦ-ФД. Проблема разработки альтернативного сцинтиллятора хорошо согласованного с ФД, на наш взгляд, могла быть решена путем углубленных исследований природы центров люминесценции и методик получения кристаллов ZnSe с изовалентными примесями, например, ZnSe(Te) и ZnSe(Te, O).

Цель данной работы заключалась в выяснении природы центров люминесценции и механизмов излучения соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированных ИВП, на основе оптических, спектроскопических и кинетических характеристик кристаллов.

Базируясь на понимании структуры центров люминесценции, стало возможным создать воспроизводимую технологию получения сцинтилляторов для применения в инспекционной и медицинской аппаратуре и организовать их опытно-промышленное производство.

#### Технология выращивания кристаллов

Кристаллы  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  выращивали методом Бриджмена из расплава под давлением инертного газа  $(1-5) \cdot 10^5$  Па. В кристаллах CdS(Te) вследствие термического разложения, а также взаимодействия серы с углеродом возникает недостаток серы. Соответственно, непосредственно после выращивания кристаллов можно обнаружить полосы люминесценции Л-600нм ( $\text{Cd}_i$ ) и Л-730нм ( $\text{V}_s$ ). Прокаливание в парах Cd

увеличивает интенсивность полосы 600 нм, в то время как полоса 473 нм остается преобладающей вплоть до 300 К из-за менее интенсивного термогашения.

В случае кристаллов ZnSe в процессе выращивания термическое разложение можно представить следующей реакцией:  $\text{ZnSe} = \text{Zn} + 1/2\text{Se}_2$

Естественно предположить, что атомарный цинк должен обладать более высокой диффузионной способностью относительно двухатомных молекул селена. Поэтому в кристаллах ZnSe, выращенных из расплава, естественно ожидать избыточное содержание селена.

Как показано Кулаковым [9] кристаллы ZnSe, выращенные методом Бриджмена, имеют избыток селена, достигающий в некоторых случаях 0,18 % ат. В противоположность CdS, эти кристаллы имеют высокое удельное сопротивление ( $10^8$ – $10^{10}$  Ω·см), и при 300 К сцинтилляционные свойства практически не проявляются. Согласно ранним работам J. Watkins [10], введение Te способствует образованию вакансий цинка ( $V_{\text{Zn}}$ ) и формированию комплекса ( $V_{\text{Zn}}, \text{Zn}_i, \text{Te}_{\text{Se}}$ ). Дальнейший отжиг в парах Zn повышает концентрацию дефектов этого типа и стимулирует сцинтилляционные свойства кристалла.

Подтверждением участия вакансии цинка  $V_{\text{Zn}}$  в формировании тройного сцинтилляционного комплекса является то, что введение Zn в избыточных количествах в шихту непосредственно перед выращиванием кристалла приводит к полному отсутствию люминесценции в ZnSe(Te). Сцинтиллятор ZnSe(Te), получаемый по разработанной нами многоступенчатой методике, содержит серию ноу-хау, и до настоящего времени авторы являют эксклюзивными производителями данного материала.

### Центры излучения в кристаллах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с изовалентной примесью

Известно, что сцинтилляционные параметры кристаллов  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  определяются ансамблем собственных точечных дефектов (СТД) кристаллической решетки [1–11]. Авторы указанных работ внесли существенный вклад в понимание влияния СТД на основные характеристики бинарных полупроводниковых соединений и показали, что наряду с традиционными методами введения СТД путем целенаправленного отклонения от стехиометрии и радиационного повреждения, мощным средством формирования СТД является легирование изовалентной примесью (ИВП).

ИВП, совпадающая по формальной валентности с замещаемым атомом решетки, отличается от него энергией ионизации, электроотрицательностью, степенью ионности связи с атомами соседней подрешетки, ионным радиусом [12]. Материалы с изоэлектронными ловушками (ИЭЛ) могут выступать в качестве как сцинтилляторы.

Атом примеси изоэлектронно замещает атом соответствующего элемента, формируя ИЭЛ. Эти ловушки захватывают носитель противоположного знака (дырку или электрон), которые, в свою очередь, привлекают заряд противоположной полярности, формируя экситон. Излучение света может происходить в результате рекомбинации этих зарядов под действием проникающей радиации.

Известно, что электроотрицательность (по Малликену) — это полусумма энергии ионизации  $I$  и сродства атома к электрону  $A$ , то есть  $\Delta\varepsilon \sim (I+A)/2$ . Чем больше разность электроотрицательностей атомов, образующих связь, тем сильнее смещается валентная электронная пара к более электроотрицательному атому и тем более полярна связь, а, следовательно, больше эффективный заряд, находящийся на соседних атомах.

По характеру взаимодействия ИВП разделяют на примеси 1-го и 2-го рода. ИВП 1-го рода формируют в зоне локальные одиночные состояния. ИВП 2-го рода участвует в формировании разрешенных зон, т.е. формируется непрерывный ряд твердых растворов (ТР).

Одновременно с формированием зонной структуры ввиду различия атомных, ионных радиусов создаются локальные искажения решетки, приводящие к генерации СТД.

Величина локализованной энергии, возникающей в кристалле в результате введения ИВП, зависит главным образом от: разности электроотрицательностей ИВП и замещаемого атома, величины локальных искажений решетки вследствие внедрения ИВП и величины спин-орбитального взаимодействия ИВП и окружающих атомов.

Таким образом, легирование ИВП – один из наиболее эффективных способов введения СТД в кристаллическую решетку.

#### Структура центров излучения в кристаллах ZnSe(Te) и его механизм.

В кристаллах ZnSe(Te) непосредственно после выращивания (из сырья стехиометрического состава) наблюдается люминесценция в ИК области, а после отжига образцов в цинке – излучение с максимумом на длине волны 640 нм (Л-640), или в еще более коротковолновой области в зависимости от условий термообработки (рис. 2) [13]. Подобная эволюция имеет место в радиационно-поврежденных или нестехиометрических кристаллах [10, 11].

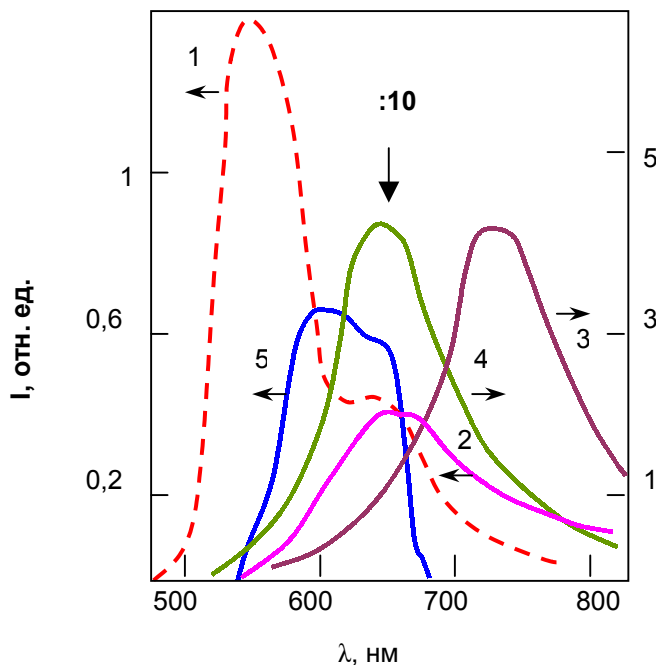


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов селенида цинка:

1 — ZnSe:Zn (отжиг в Zn), 80 K; 2 — ZnSe:Zn, 300 K; 3 — ZnSe(Te) — легирование Te, 300 K; 4 — ZnSe(Te):Zn, 300 K; 5 — после облучения быстрыми электронами, 80 K

Введение в селенид цинка примеси теллура, из-за заметных различий в атомных и ионных радиусах Se и Te, сопровождается локальной деформацией решетки

и локализацией дырки в окрестности вакансии металлоида, что стимулирует образование стабильного комплекса Френкеля  $V_{Zn} + Zn_i$  (рис. 3) [10].

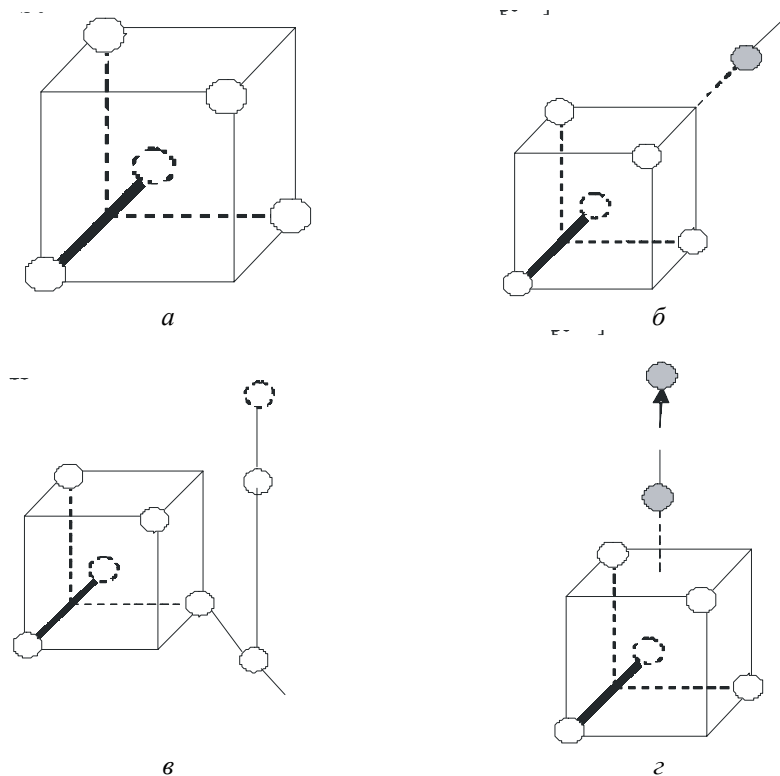


Рис. 3. Структура вакансии металла (а); возможности движения межузельного Zn (б–г) в течение термальной конверсии в кристалле ZnSe (Te)

Исследования ЭПР [10] показали, что  $V_{Zn}$  — неустойчивый и самоотжигающийся дефект, то есть он может исчезать благодаря  $Zn_i$  уже при  $T = 150–400$  K, тогда как комплекс  $[V_{Zn}^- Te^0]$  продолжает быть стабильным вплоть до 500 K (рис. 4).

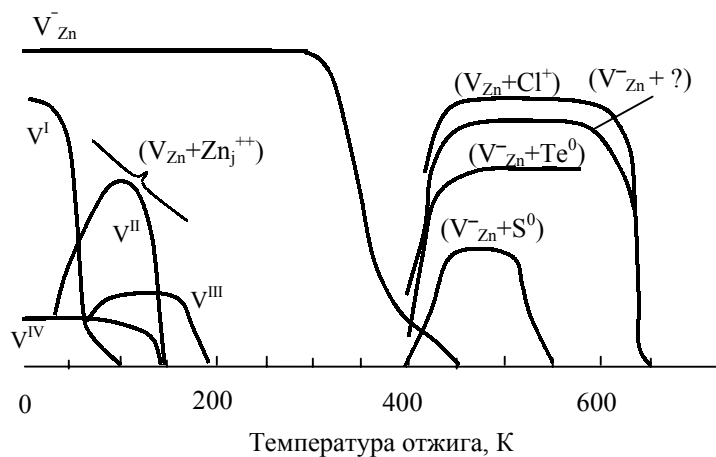


Рис. 4. Стадии при прокаливании состояния вакансии Zn и комплексов дефектов в кристалле ZnSe

Эти результаты подтверждены нашими опытами прокаливания  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  в парах  $\text{Zn}$ . Интенсивность полосы Л-640, стимулированной СТД решетки, уменьшается, если давление пара  $\text{Zn}$  превышает  $10^{-5}$  Па. Тем не менее, гашение полосы Л-640 наблюдается только после прокаливания при  $p > 5 \cdot 10^{-4}$  Па и  $T = 1300$  °С.

Наши исследования легирования  $\text{ZnSe}$  различными ИВП показали, что положение максимума спектра излучения и его интенсивность могут изменяться в широких пределах (рис. 5) [11]. По оптимальному сочетанию сцинтилляционных свойств кристаллов предпочтение при последующих исследованиях было отдано  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  и  $\text{ZnSe}(\text{Te}, \text{O})$ , различающихся по спектрам излучения и кинетическим параметрам свечения.

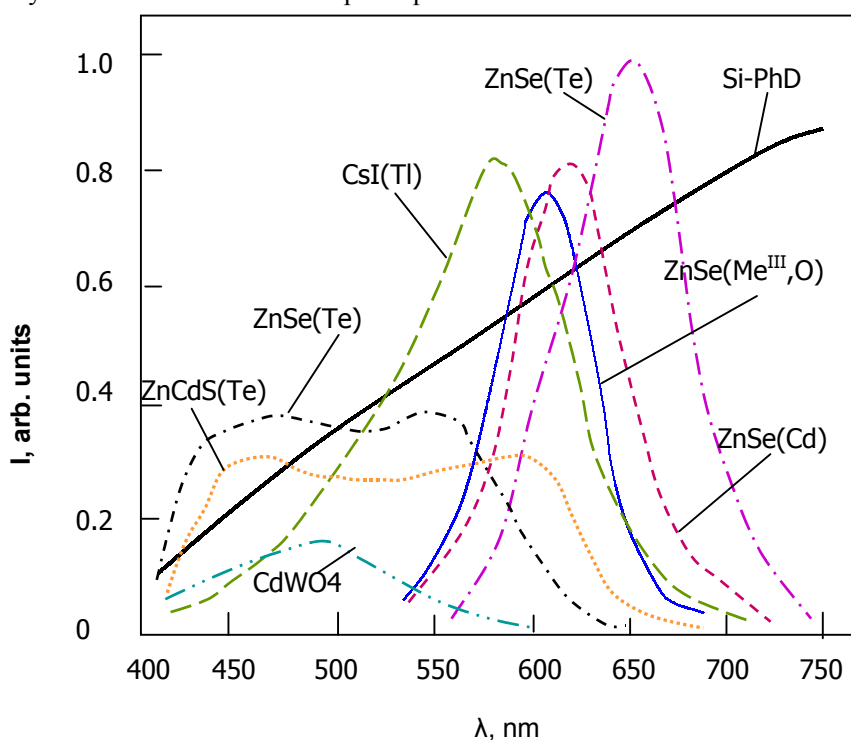


Рис. 5. Спектры излучения сцинтилляторов  $A_2B_6$

#### Экспериментальные исследования центров люминесценции $\text{ZnSe}(\text{Te})$

Люминесцентные характеристики сцинтилляторов существенно зависят от плотности накачки, типа возбуждения и трансформации во времени.

При возбуждении кристаллов, отожженных в парах цинка —  $\text{ZnSe}(\text{Te})$ :  $\text{Zn}$  быстрыми электронами с энергией 150 кэВ (ток в импульсе около  $1 \text{ A/cm}^2$ ,  $\tau = 15$  нс) в первые 20–30 нс наблюдается интенсивный пик катодолуминесценции (КЛ) с высвечиванием в “голубой” (максимум 460–490 нм) области и в “красной” области 600–640 нм, максимум которой “разгорается” через 0,5–1 мкс, а через 10 мкс происходит “перекачка” энергии излучения в длинноволновую (750–830 нм) полосу (рис. 6). Подобная картина изменения спектра фотолуминесценции наблюдается при возбуждении  $\text{ZnSe}(\text{Te})$ : $\text{Zn}$  лазером (3,49 эВ).

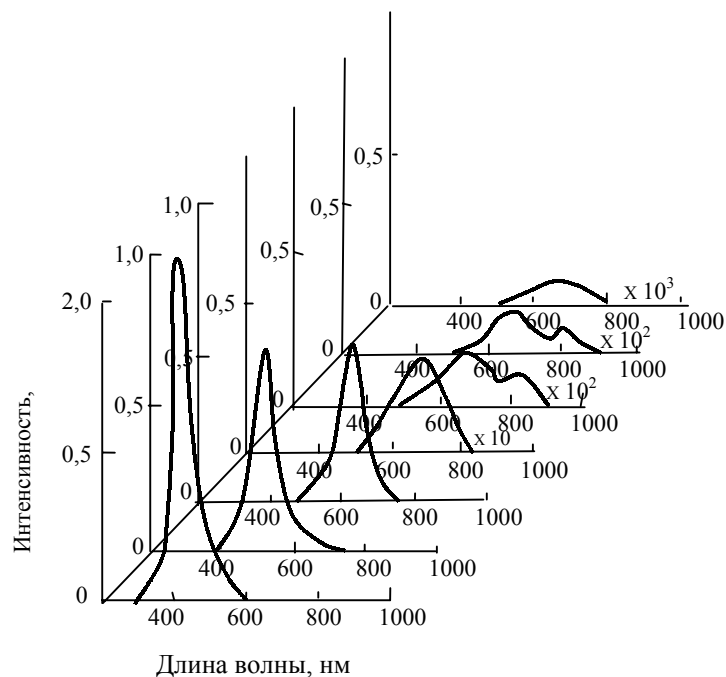


Рис. 6. Трансформация во времени спектра КЛ (энергия электродов 150 кэВ) кристаллов ZnSe(Te): Zn : 1 — спектр в момент возбуждения; 2–7 — с задержкой 10 нс, 300 нс, 1 мкс, 10 мкс, 100 мкс, 1 мс

Характерным является значительное различие времени высвечивания и интенсивности люминесценции в разных частях спектра эмиссии. “Голубая” люминесценция имеет время высвечивания 1 нс и интенсивность на 3 порядка выше обычной “красной” эмиссии. Но при комнатной температуре, “голубая” люминесценция существует только благодаря очень высокой интенсивности возбуждения.

Мы также наблюдали термическое гашение люминесценции (ТГЛ) для кристаллов ZnSe и ZnSe(Te) (рис. 7).

Интенсивность и температурное положение локальных максимумов на кривых ТГЛ зависят от наличия в кристалле ИВП, режима послеростовой обработки и уровня возбуждения [11]. Кривые (1, 3, 5) полосы Л-630 в области перегиба имеют локальные максимумы, причем в случае ZnSe(Te):Zn как температурное положение подъема на кривой ТГЛ, так и характер окончательного ее затухания в высокотемпературной ( $T > 350\text{K}$ ) области свидетельствуют о повышенной термостабильности центров излучательной рекомбинации в данном материале по сравнению с другими разновидностями исследованных кристаллов.

Такие люминесцентные свойства кристаллов ZnSe(Te):Zn соответствуют данным о высокой термостабильности центров ( $V_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_i$ ,  $\text{TeS}$ ). Кроме результатов, по наклону кривых ТГЛ в высокотемпературных участках рассчитаны энергии активации ЕТ соответствующих уровней промежуточного захвата: для полос Л — 560–0,24 эВ; Л-630 (Л-640) — 0,62–0,65 эВ для кристаллов ZnSe и 0,65–0,70 эВ для ZnSe(Te):Zn; оценочное значение ЕТ для Л-730–0,8–1 эВ.

Данные об энергиях активации  $E_a$  ловушек и соотношение интенсивностей пиков термолюминесценции различных кристаллов на основе ZnSe представлены в таблице 1 и на рис.8.

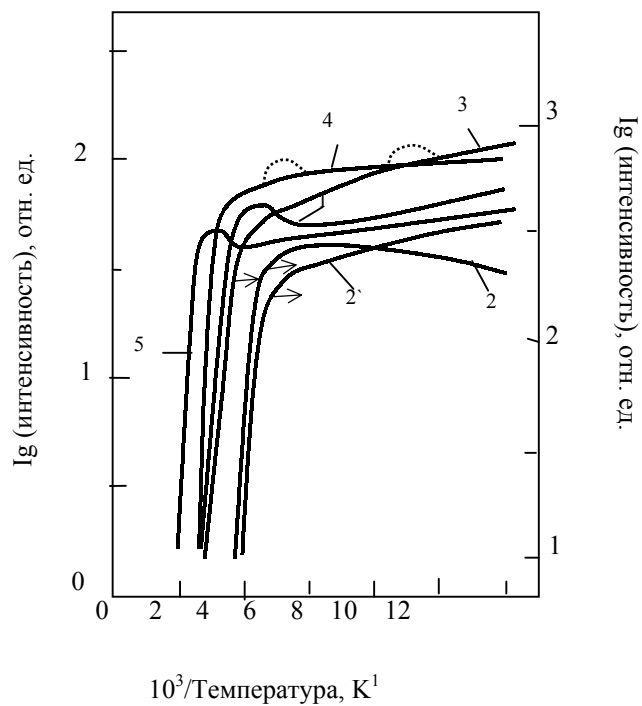


Рис. 7. Кривые ТГЛ РЛ кристаллов  $\text{ZnSe}$  (1,2),  $\text{ZnSe:Zn}$  (2'),  $\text{ZnSe(Te)}$  (3,4),  $\text{ZnSe(Te):Zn}$  (5).  
Кривые 1,3,5 соответствуют Л-630, 2, 2' — Л-560, 4 — Л-730

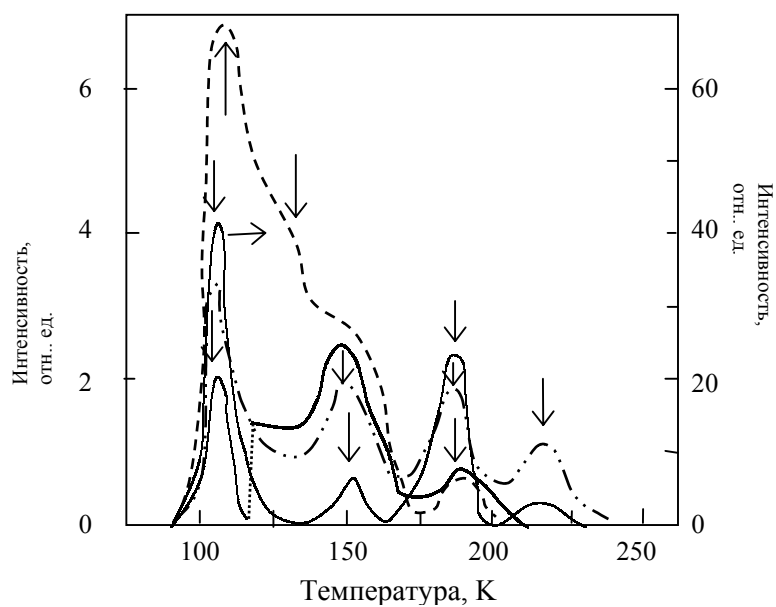


Рис. 8. Кривые ТЛ кристаллов  $\text{ZnSe(Te)}$  (1);  $\text{ZnSe(Te)}$  после отжига в вакууме (2), в парах  $\text{Se}$  (3) и  $\text{Te}$  (4). Сплошные линии — Л-630, штриховые — Л-730

Таблиця 1

Соотношение интенсивностей люминесценции в пиках термолюминесценции кристаллов на основе ZnSe

| Материал                             | Энергия активации (эВ) для пика ТЛ |      |      |       |
|--------------------------------------|------------------------------------|------|------|-------|
|                                      | 0,13                               | 0,29 | 0,41 | ≥ 0,6 |
| Интенсивность люминесценции, отн.ед* |                                    |      |      |       |
| ZnSe                                 | 0,1                                | 0,55 | 0,2  | —     |
| ZnSe:Zn                              | 1                                  | —    | 5    | ~ 1   |
| ZnSe:Se                              | 0,1                                | 0,3  | —    | 0,1*  |
| ZnSe(Te):Zn                          | —                                  | —    | —    | —     |
| ZnSe(Te):Se                          | 3,5                                | 2    | 2*   | 1,5*  |
| ZnSe(Te):Te                          | 7                                  | 2,5  | 0,5* | —     |
| ZnSe(Te)                             | 40                                 | 5    | 30*  | 3*    |

\*Пики термолюминесценции, отмеченные\* высвечивают в полосе Л-730; остальные — в Л-640.

Для кристаллов ZnSe(Te), неотожженных в цинке, выявлены пики термолюминесценции с двумя основными каналами излучательной рекомбинации: при  $E_a < 0,3$  эВ. В спектрах термолюминесценции, как правило, доминирует полоса Л-640, при  $E_a > 0,4-0,5$  эВ — Л-730. Для кристаллов ZnSe(Te), отожженных в цинке, при экспозиционных дозах рентгеновского излучения до  $8 \cdot 10^{-2}$  А/кг ( $U_a \leq 40$  кВ) пики ТЛ образцов не наблюдались и с учетом максимальной для данного типа кристаллов интенсивности основной полосы Л-640 и низким уровнем послесвечения 0,05% через 1–5 мс) можно сделать вывод о доминировании центра излучательной рекомбинации  $[V_{Zn} \text{ Te } Zn_i]$  и существенной деградации прочих центров промежуточного захвата в этом сцинтилляторе. У кристаллов ZnSe(Te) непосредственно после выращивания преобладают компоненты с временами высвечивания 0,3–0,5 и 8–10 мкс, причем можно разделить кристаллы на две группы с преобладанием той или иной компоненты (рис. 9, кривые 1, 2) [11].

После термообработки в парах Zn преобладает длинновременная компонента ( $\tau = 50-70$  мкс). Кривые затухания, построенные в логарифмических координатах, свидетельствуют о том, что они содержат набор от трех до пяти экспоненциальных компонент (для разных групп кристаллов). Характерные времена затухания каждой компоненты те можно определить из выражения:

$$\tau_e = \frac{t_2 - t_1}{\ln(I_1 / I_2)}$$

На прямолинейных участках (рис. 10) выраженных в логарифмических координатах времена затухания составляют 0,8; 4; 8–10; 30–50 мкс и  $I_1$  и  $I_2$  соответствуют интенсивности свечения на границах прямолинейных участков;  $t_2$  и  $t_1$  — время высвечивания в этих точках. Так как спектр люминесценции кристаллов ZnSe(Te) носит сложный характер и содержит полосы Л-560–580, Л-600, Л-730, можно предположить, что разные времена высвечивания соответствуют различным спектральным составляющим.

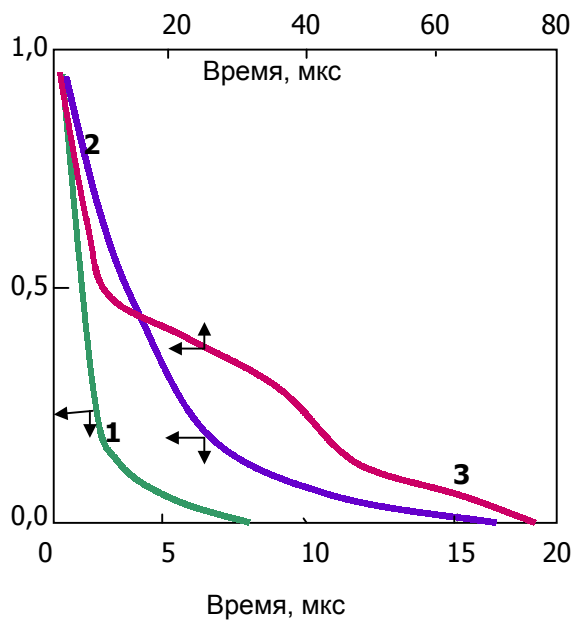


Рис. 9. Зависимость от времени интенсивности высвечивания кристаллов ZnSe(Te) после выращивания (1, 2) и после термообработки в парах цинка (3)

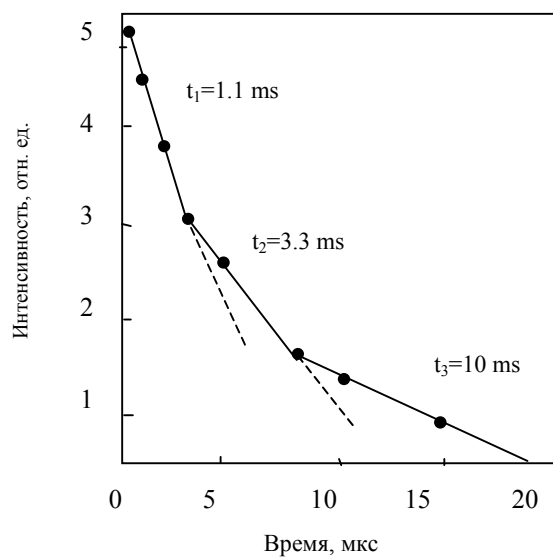


Рис. 10. Характеристические времена высвечивания кристаллов ZnSe(Te):  $t_1 = 1$  мкс,  $t_2 = 3$  мкс,  $t_3 = 8-10$  мкс

В соответствии с требованием к устройствам КТ более важным параметром, чем время высвечивания является уровень послесвечения через заданное время после воздействия возбуждающего импульса. Типичные значения уровня послесвечения для ZnSe(Te) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Типичные значения уровня послесвечения для ZnSe(Te)

| Время после воздействия импульса<br>рентгеновского излучения, мкс | Уровень послесвечения, % |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 0,5                                                               | 0,9                      |
| 1                                                                 | 0,25                     |
| 2                                                                 | 0,04                     |
| 3                                                                 | < 0,01                   |

Термодинамический анализ процессов образования дефектов в ZnSe(Te) указывает на то, что, если концентрация ИВП небольшая, то концентрация дополнительных вакансий цинка пропорциональна им —  $[V_{Zn}] \sim [Te_{Se}]$ , и энергия миграции атомов цинка  $Zn_i$  (и их испарение) уменьшается. Введение Te сопровождается увеличением интенсивности люминесценции ZnSe. Следовательно, совместно с дефектами  $V_{Zn}$ , теллур формирует ассоциативные центры излучательной рекомбинации типа  $(Te^0_{Se}V^{-}_{Zn})^{-}$ . Для кристаллов ZnSe (Te,O) (принципиально рабочая полоса L-605 нм) возможно образование ассоциаций типа  $(O^0_{Se}Te^0_{Se}V_{Zn})^{-}$ ,  $(O^0_{Se}V^{-}_{Zn})^{-}$  или  $(O_{Se}V_{Zn}Me^{III}_{Zn}Zn_i)$ . Поперечное сечение захвата возбужденных носителей заряда даже больше, чем у центров  $(Te^0_{Se}V^{-}_{Zn})^{-}$ .

В схеме излучательных переходов [11] (рис. 11) приняты во внимание указанные выше возможности формирования и поведения оптически активных центров в ZnSe(Te). Если в кристаллах ZnSe(Te) существуют центры люминесценции двух типов (один характеризуется более высокой энергией активизации, а другой — большим сечением захвата), то спектр излучения, испускаемого ZnSe(Te), должен изменяться при изменениях температуры. Этот феномен наблюдался в экспериментах по термическому гашению рентгеновской люминесценции таких кристаллов. Излучательные переходы в ZnSe с ИВП, где участвуют центры ( $V_{Zn}$ ,  $Te_s$ ,  $O_{Se}$  и др), происходят согласно аналогичным схемам. Соответственно конфигурационной модели [11], излучательная рекомбинация осуществляется путем захвата центром  $[V_{Zn}Te_{Se}Zn_i]$  неравновесных электронов. Для всех разновидностей кристаллов ZnSe(Te) кинетика и спектральный состав полосы Л-640 не элементарны. Только для кристаллов ZnSe(Te):Zn можно наблюдать высокую стабильность данных параметров, указывающую на доминирование приведенного на модели канала излучательной рекомбинации (рис. 12). Сопоставимые параметры сцинтилляторов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Сопоставимые параметры сцинтилляторов

| Тип кристалла | Световой выход | Время высвечивания, мкс | Уровень послесвечения через 10 мс, % | Максимум спектра излучения, нм |
|---------------|----------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| CsI(Tl)       | 100            | <1                      | >1                                   | 540                            |
| CdS(Te)       | 30-40          | <0,3                    | 0,5                                  | 730                            |
| ZnSe(Te),s    | 120-140        | 40-50                   | <0,01                                | 640                            |
| ZnSe(Te) f    | 70-80          | 3-5                     | <0,01                                | 605                            |

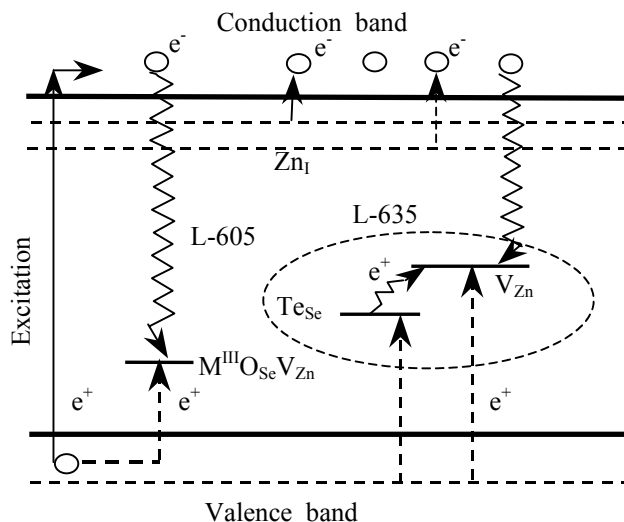


Рис. 11. Схема излучательных и неизлучательных переходов в ZnSe (ИБП)

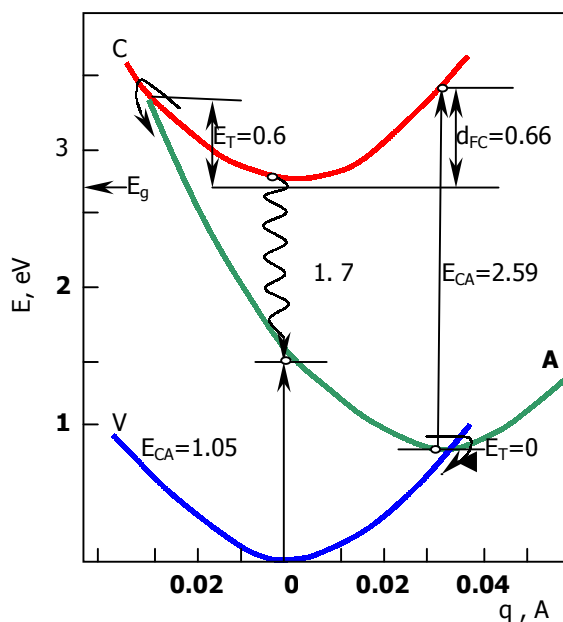


Рис. 12. Диаграмма конфигурационных кривых для излучательных переходов в ZnSe(Te)

### Преимущества и недостатки сцинтилляторов ZnSe(Te)

Наряду с очевидными преимуществами (высокий световыход, малая инерционность, радиационная и климатическая стойкость), ZnSe(Te) имеет существенные недостатки — относительно высокий коэффициент оптического поглощения ( $0,2\text{см}^{-1}$ ) собственного излучения и низкий эффективный атомный номер ( $Z_{\text{эфф}} = 33$ ). Эти параметры ограничивают оптическую и радиационную длину сцинтилляционных элементов.

Ситуация значительно изменилась в процессе развития цифровой радиографии. В медицинских компьютерных томографах КТ и инспекционных сканерах нового поколения основой разработки чувствительного элемента стано-

вится двухэнергетическая система обнаружения, что вызвало интерес к ZnSe. В этой системе использовались два типа детекторов — для регистрации низких энергий (НД) и высоких энергий (ВД). Требования к выбору таких детекторов противоречивы. НД (30–40 keV) должен быть не чувствительным в области высокой энергии (140–160 keV) и наоборот. В классическом обзоре Harrison's [14], описан двухэнергетический детектор, состоящий из двух сцинтилляторов оксисульфида иттрия и оксисульфида гадолиния соответственно. Клинические результаты продемонстрировали возможность наблюдения мягких тканей тела на фоне кости, и наоборот.

Недостаток этих детекторов — относительно большое время высвечивания и высокий уровень послесвечения. Детектор для низкой области энергии должен обладать высокой чувствительностью, хорошим согласованием спектра эмиссии с областью чувствительности кремниевого ФД, низким послесвечением и средним уровнем эффективного атомного номера  $Z_{\text{эф}}$ . Оптимальное сочетание этих параметров имеет селенид цинка. В этом случае указанные недостатки ZnSe(Te) практически незаметны на фоне преимуществ перед другими сцинтилляторами по световыходу, спектру люминесценции и кинетике. Таким образом, мультэнергетические рентгеновские интроскопы и компьютерные томографы — наиболее перспективная область применения ZnSe(Te).

#### **Идентификация предметов в инспектируемых объектах методом двухэнергетической цифровой радиографии**

Преобразование рентгеновского излучения детектирующей системой типа сцинтиллятор-фотодиод (С-ФД) в виде линейки с последующим усилением и оцифровкой сигнала широко используется в устройствах неразрушающего контроля [14–18].

Нами теоретически показано и экспериментально подтверждено, что методом двухэнергетической цифровой радиографии можно увеличить точность идентификации веществ в инспектируемом объекте по атомному номеру. Эффективный атомный номер неизвестного материала восстанавливается из общего сигнала теневого рентгеновского изображения путем математической обработки [15, 16].

Это позволяет с более высокой вероятностью (до 80–90%) выявлять органику на фоне неорганики, как и органику (взрывчатые вещества) на фоне неорганики. Этот метод находит применение в инспекционных приборах (при таможенном досмотре), медицинской и технической диагностике.

Эксклюзивный сцинтиллятор ZnSe(Te) заполнил пустующую нишу в ряду детекторов СЦ-ФД для современных многоканальных низкоэнергетических радиационных средств визуализации теневого рентгеновского излучения.

В двухэнергетической радиографии детектирующая система состоит из двух линеек типа С-ФД, расположенных одна за другой. Ближняя к источнику рентгеновского излучения система оптимизирована для регистрации низкоэнергетического (30–50 кэВ) излучения (НД), а расположенная за ней — для детектирования высокоэнергетического (80–120 кэВ) излучения (ВД). В качестве сцинтилляторов используются в первом случае ZnSe(Te) толщиной 0,5 мм, в другом — CsI(Tl) толщиной 4 мм, соответственно.

В работах [17–19] авторы показали, что, используя упрощенную модель двухэнергетической линейки детекторов и спектр рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом, можно оценить отношения сигналов ВД и НД при наличии объекта контроля (различной толщины и химического состава). Для оп-

ределения эффективного атомного номера вещества возможно использование в качестве признака вещества отношения сигналов ВД/НД с учетом суммарного сигнала (ВД + НД). На примере выявления веществ, незначительно различающихся по атомному номеру, показана оценка идентификации веществ в реальной цифровой радиографической системе [20–24].

Переход к томографическому методу увеличивает время, необходимое для сканирования, в то время как устройства, предназначенные для практического использования, должны функционировать в реальном масштабе времени. Возможный путь решения был продемонстрирован фирмой Smith-Heimann (Германия) в их последней модели сканера Hi-Scan 10080 EDtS (Рис. 13) при использовании “псевдо-томографии” и низкоэнергетического детектора нашей разработки. Эта фирма первая широко использовала кристалл в детектирующем тракте последнего поколения интроскопа, который в автоматическом режиме выявляет взрывчатку благодаря уникальным параметрам  $\text{ZnSe}(\text{Te})$ . Посредством двухэнергетической радиографии компания получила изображения тест-объектов с использованием сцинтилляторов  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  в одном случае и  $\text{CsI}(\text{Tl})$  в другом случае — в качестве низкоэнергетического детекторов, а оксисульфида гадолиния — в качестве высокоэнергетического детектора.



Рис. 13. Фотография сканера Hi-Scan EDtS 10080

Из полученных данных следует, что применение сцинтиллятора  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  гарантирует более точную идентификацию предметов в багаже (рис. 14). Аналогичные образы, полученные с помощью  $\text{CsI}(\text{Tl})$  характеризуются некорректным окрашиванием предметов в инспектируемом объекте (рис. 15). Так, например, оранжевый цвет металлических частей (вместо голубого), является следствием длительного послесвечения  $\text{CsI}(\text{Tl})$ .

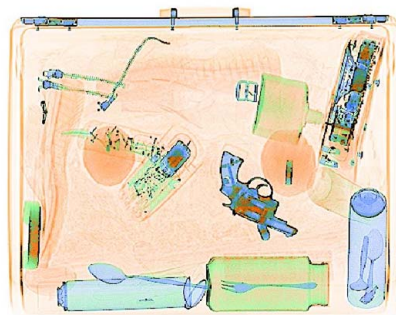


Рис. 14. Рентгеновское изображение предметов в инспектируемом чемодане, полученное при использовании сцинтиллятора  $\text{ZnSe}(\text{Te})$  в качестве низкоэнергетического детектора

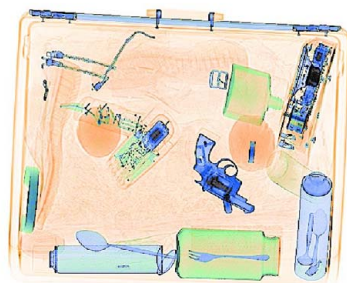


Рис. 15. Рентгеновское изображение предметов в inspected чемодане, полученное при использовании сцинтиллятора CsI(Tl) в качестве низкоэнергетического детектора

Кристалл ZnSe(Te) также применяли в медицинском компьютерном томографе (Санкт-Петербург, НИИЭФА) при онкологических исследованиях (рис. 16). Выражаем благодарность д-ру Владиславу Шишову за представленное изображение.

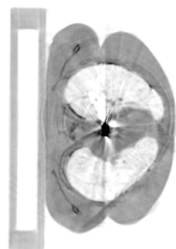


Рис. 16. Изображение, полученное при томографии человека

Таким образом, теория и эксперимент показывают, что эксклюзивный сцинтиллятор ZnSe(Te) является лучшим из известных в мире кристаллических материалов для низкоэнергетической линейки детекторов и находит широкое применение в цифровой радиографии.

Работа выполнена при поддержке программы INTAS (Project Nr.05-104-7519).

*Изучены сцинтилляционные характеристики кристаллов соединений  $A^{II}B^{VI}$ , легированных изовалентным активатором, исследована структура центров люминесценции. Сопоставительный анализ ранее предлагаемых механизмов излучения на изовалентных ловушках или на центрах с участием собственных точечных дефектов (СТД) кристаллической решетки приводит к выводу о предпочтительности второго механизма. Была отработана опытно-промышленная технология получения сцинтилляторов ZnSe(Te) диаметром до 40 мм и длиной до 100 мм. Проводятся поставки элементов из этих кристаллов заказчикам для использования в детекторных блоках инспекционной и медицинской аппаратуры. Преимуществами этого сцинтиллятора наряду с высоким световыходом, является низкий уровень послесвечения, негигроскопичность, термо- и радиационная стабильность.*

*Ключевые слова: кристаллы сцинтилляторов, комбинированные детекторы, томографы, центры люминесценции, изовалентные примеси.*

*Scintillation characteristics of  $A^{II}B^{VI}$  compound crystals doped by isovalent activator have been studied. Luminescence centers structure has been investigated. Comparative analysis of proposed earlier emission mechanisms by means of isovalent traps or centers of crystal lattice native point defects (NPD) allows to make a conclusion about the preference of the second mechanism. The pilot production technology of ZnSe(Te) scintillators with the diameter of 40 mm and length of 100 mm has been worked out. The elements of these crystals have been supplied to customers for their application in the detector blocks of inspection and medical apparatus. The main advantages of this scintillator are the followings: low persistence level, nonhygroscopic property, thermal and emission stability.*

*Keywords: scintillators crystals, combined detectors, tomographs, centers of luminiscentions, isovalent additions.*

1. Cuthbert D. G., Thomas D. G. Optical properties of tellurium as an isoelectronic traps in sulphide cadmium. – J. Appl. Phys. – 1968, 39, No. 3, P. 1573–1580.
2. Madden T., Miller J., Merz J. – The use of semiconductors, doped with isoelectronic traps in scintillation counting. – IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1968 8–15, №1, P. 47–51.
3. Ryzhikov V., Shapiro O., Ignatov S., Silin V. – Afterglow scintillation materials used by X-ray CT. – Pribory i tehnica experiment. (rus.) – 1986, No. 4, P. 155–157.
4. Verbitskiy O., Gulaev F., Ryzhikov V., Silin V. Combine detector for X-ray CT (rus.). – Rus. Patent No. 1639272 from 28.03.1993 priority 14.06.1989.
5. Kulp B. A., Kelley R. H. – Displacement of the sulphide atom in CdS by electron bombardment. – Phys. Rev. – 1960, 31, No. 6, P. 1057–1061.
6. Kulp B. A. – Displacement cadmium atom in single crystals CdS by electron bombardment. – Phys. Rev. – 1962, 125, No. 4, P. 1865–1869.
7. Susa N., Watanabe H., Wada M. – Effect annealing in Cd or S vapour on photoelectric properties of CdS single. – Jap. J. Appl. Phys. – 1976, 15, No. 12, P. 2365–2370.
8. Ryzhikov V., Chaikovskiy E. – Creation new scintillation materials based on compounds A2B6 by isovalent doped. – Izvestiya Akademii Nauk SSSR (rus.), ser. Phys. – 1979, 43 No. 6, P. 1150–1154.
9. Kulakov M., Fadeev A. – About stoichmetry crystals ZnSe growing from melt. – Izvestiya Akademii Nauk SSSR (rus.), sec. inorg. Mater. – 1981, 17, No. 9, P. 1566–1570.
10. Watkins G. – Defects of lattice in compounds A2B6. in Book Point Defects of Lattice. – (rus.), Moscow, Mir. – 1979, P. 221–242.
11. Ryzhikov V., Starzhinskiy N. – Properties and peculiar of application of isoelectronically doped A2B6 compound-based scintillators. – J. Korea Asso. Radiat. Prot. – 2005, 30, No. 2, P. 77–84.
12. Cuthbert J., Thomas D., Brown W. et al. – Патент США № 627883. – 1967; № 3586856, 1971.
13. Вакуленко О. В., Лысый В. С., Рыжиков В. Д. и др. – Влияние термообработки и легирования теллуром на интенсивность примесной люминесценции монокристаллов селенида цинка. – ЖПС. – 1990. – 53, № 4. – С. 673–675
14. Harrison R. M. Digital radiography – a review of detector design. – Nucl. Instr. and Meth. – 1991, A310, 24–34 ().
15. Ryzhikov V., Naydenov S., Kozin D. et al. – Multi-energy radiography on the basis of Scintillator-photodiode detectors. – Nucl. Instr. and Meth. – 2003, A505, 549–551.
16. Naydenov S. V., Ryzhikov V. D., Smith C. F. – Direct reconstruction of the effective atomic number of materials by the method of multi-energy radiography – Nucl. Instrum. Meth. – 2004, B215, 552–560.
17. Ryzhikov V., Naydenov S., Opolonin A. et al. – Multi-energy radiography for non-destructive testing on the base of scintillation crystal detectors. – 16th World Conference on Non-Destructive Testing, Monreal, Canada, August 30 – September 3, 2004.
18. Ryzhikov V. D., Starzhinskiy N. G., Gal'chinskii L. P. et al. – Scintillator-photodiode detecting systems for two-level X-ray inspection systems. – 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome (Italy), 15-21 October, 2000, Abstracts Book, 466 p.
19. Grynyov B., Ryzhikov V., Kyung Kim Jong, Moosung Jae. – Scintillator crystals, radiation detectors and instruments on their base. – National Academy of Sciences of Ukraine, Scientific and Technological Corporation “Institute for Single Crystals” Ukraine-Kharkiv-2004, 374 p.
20. Ryzhikov V. D., Naydenov S., Opolonin A. et al. – Looking for New Possibilities to Improve Properties of Two-energy detectors of Scintillator-Photodiod” Type for Inspection System of International Security. – 14th International Workshop on Room-Temperature Semiconductor X-and Gamma-Ray Detectors, IEEE conference, 2004, Rome, Italia, 239 p.
21. Naydenov S. V., Ryzhikov V. D. – Determining Chemical Compositions by Method of Multi-Energy Radiography. – Technical Physics Letters. – 2002, 28, No. 5, P. 357–360.
22. Naydenov S., Ryzhikov V., Smith C. F. – Multi-energy approach in radiography and introscopy. – NIM. – 2005, A 537, P. 462–466.
23. Рыжиков В. Д., Лисецкая Е. К., Ополонин А. Д. – Цифровая радиография для технической диагностики сварных конструкций. – Международный информационно-технический журнал. Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2005, № 10(69), 30 с.
24. Ryzhikov V. D., Galkin S. N., Voronkin E. F. et al. – Distinguishing materials in inspected objects by digital radiography – Proceeding of SPIE, Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics. – 2005, 11, Crimea(Ukraine), 1–3 August, San Diego, California, USA.

УДК 669.017:669.788+620.194:621.791+504.062

**В. Г. Старчак\*, С. О. Олексієнко, К. М. Іваненко, С. Д. Цибуля**

## **НЕБЕЗПЕКА ВПЛИВУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ВОДНЕВУ ДЕГРАДАЦІЮ СТАЛІ**

*За критеріями оцінки хімічної та електрохімічної активності модельних плавок сталі із певними неметалевими включеннями (НМВ) визначена їх небезпечний вплив на руйнування та водневу деградацію металовиробів. Встановлені нові впливові фактори дії НМВ на корозійно-водневу деградацію сталі: негативний диференц-ефект, електросорбційна валентність. Оцінено різний ступінь небезпечного впливу НМВ на руйнування сталі за участю негативної і позитивної зарядженої водню.*

*Ключові слова: агресивні середовища, воднева деградація сталі, механізм впливу неметалевих включень на руйнування при статичному, циклічному навантаженні.*

### **Вступ**

Науково-технічний прогрес в сучасному машинобудуванні неможливий без конструкційних матеріалів високої якості, технологічності, довговічності, безпеки та надійності в процесі експлуатації, особливо в умовах дії агресивних наводнювальних середовищ і циклічних навантажень [1–9]. За участю водню відбуваються небезпечні корозійно-механічні руйнування (КМР) металоконструкцій: воднева крихкість (ВК), воднева втома, як багатоциклова, так і малоциклова (МЦВВ), розтріскування (КР) та ін. [1, 7–12]. Водень є причиною багатьох специфічних дефектів сталі: флокенів, поруватості, газових пухирів; він знижує пластичні та міцнісні властивості металів (як покриттів, так і основи), їх корозійну тривкість; пришвидшує анодне розчинення наводнюваного металу [1, 13–20].

На конструкційну міцність значно впливає чистота сталі (її забрудненість неметалевими включеннями (НМВ) та газами). Вона разом із структурою, розміром зерен, станом поверхні, визначає час проникнення водню в метал [1, 7, 8, 12–19, 21–29]. Неметалеві включення є ловушками водню, що сприяє розвитку високих тисків водню в металі, в околі НМВ [1, 8, 10–27].

Підвищення чистоти сталі за НМВ — один з основних напрямків подальшого прогресу конструкційних матеріалів та покращення їх якості. Ця характеристика, в значній мірі, визначає комплекс фізико-механічних, фізико-хімічних властивостей металу в агресивних середовищах. НМВ є осередками зародження тріщин в металі, основною причиною руйнування металовиробів при їх експлуатації в робочих розчинах. Вони грають ініціюючу роль в руйнуванні сталі при зварюванні, термічній обробці, динамічному навантаженні, втомних явищах, КР і ВК, утворенні пітингів [1, 7, 8, 12–19, 21–29]. Незважаючи на малий сумарний об'єм НМВ (на 3...4 порядки менше металевої матриці) і невеликі розміри, вони локалізують в своєму околі енергію деформації, яка прикладена до металу, та ініціюють процес руйнування.

---

\*©Старчак Валентина Георгіївна, докт.техн.наук, професор, завідувача кафедрою екології та техногенної безпеки Чернігівського державного технологічного університету (ЧДТУ). Спеціалізується в проблемах екології.

Олексієнко Сергій Олександрович, канд.техн.наук, викладач кафедри технологій машинобудування ЧДТУ.

Іваненко Костянтин Миколайович — асистент кафедри хімії, протикорозійного захисту і безпеки життєдіяльності ЧДТУ.

Цибуля Сергій Дмитрович, канд.техн.наук, доцент, декан ЧДТУ.

Тому дослідження, направлені на встановлення закономірностей впливу НМВ на гетерофазні реакції та міжфазні взаємодії, що в кінцевому рахунку, визначають технологічні властивості конструкційних матеріалів, а також можливості підвищення їх довговічності в агресивних середовищах, складає важливу задачу матеріалознавства.

В науковій літературі широко обговорюються питання металургійної та технологічної спадковості (технології та режимами механічної обробки сталі, зварювання і т.п.), які суттєво впливають на довговічність, витривалість КМ в агресивних середовищах [1, 4–18, 21–27]. Однак багато аспектів цієї важливої проблеми все ще не з'ясовано: недостатньо показана роль НМВ, окремих зон зварного з'єднання (ОМ — основного металу, ЗТВ — зони термічного впливу, ЗШ — зварного шва) у фізичних, фізико-хімічних явищах в об'ємі, робочому шарі, на поверхні сталейних деталей в процесі експлуатації в наводнювальних середовищах.

### **Мета дослідження**

Встановити закономірності впливу НМВ, режимів зварювання на довговічність сталі в агресивних середовищах.

### **Методичні аспекти**

Методики, запропоновані в [2–4] для визначення поведінки КМ в агресивних середовищах (гравіметрія, випробування на КР), дають обмежену інформацію про їх роботоздатність, надійність та довговічність. У зв'язку з цим для вирішення задач, поставлених в дослідженні, залучена комплексна система контролю і оцінки технологічних та споживчих властивостей сталі та зварних з'єднань (ЗЗ) з врахуванням їх окремих зон (ЗТВ, ЗШ, ОМ) і впливу НМВ [12–18, 21–27, 30, 31].

### **Результати експериментів та їх обговорення**

Чистота сталі за НМВ суттєво впливає на її конструкційну міцність, надійність та довговічність. В цьому аспекті, насамперед, важливе значення має оцінка корозійної активності машинобудівних матеріалів в агресивних середовищах, яка потребує більш детального дослідження. До критеріїв оцінки хімічної та електрохімічної активності конструкційних матеріалів відносяться кінетичні та термодинамічні параметри фізико-хімічної взаємодії їх поверхні, поверхневих шарів з робочими середовищами, а також об'ємні явища, зокрема наводнювання, яке значно знижує довговічність сталі. Встановлення залежностей цих параметрів від хімічної природи НМВ — це один із шляхів до ефективного застосування матеріалів у машинобудуванні.

Досліджували вплив НМВ в сталі 20 і Х18Н10Т програмного забруднення (ПЗ) з переважним вмістом (більше 85%) одного з НМВ: сульфідів — С (FeS·MnS), оксидів — О (глиноземисто-шпінельні фракції), пластичні силікати — ПС (MnO·SiO<sub>2</sub>, FeO·SiO<sub>2</sub>), нітриди — Н (TiN) на кінетичні та термодинамічні параметри спряжених реакцій взаємодії сталі з робочими середовищами екологічно-небезпечних виробництв: нафтогазового комплексу (двофазні, H<sub>2</sub>S-вмісні середовища, NACE), енергетики (травильні розчини хімічної очистки), техніки хімволокна (H<sub>2</sub>S-вмісні) та інші, з врахуванням ступеня деформації сталі. Проведено також дослідження стійкості зварних з'єднань (ЗЗ) сталі 09Г2ФБ в агресивних середовищах при кооперативній дії ЕМП (електромагнітного поля).

Катодне відновлення водню можна розглядати як гетерогенний каталітичний процес, де матеріал електроду виступає як каталізатор. Тому, треба знати, які саме властивості металу є найбільш важливими для водневої деполяризації, як на неї впливає електронний розподіл на його поверхні, з врахуванням впливу хімічної природи НМВ. Останнє дуже обмежено висвітлено в науково-технічній літературі [1–12, 17–32].

Як міру активності можна прийняти величину густини струму обміну  $i_0$ , що є швидкістю реакції в будь-якому напрямку при рівновазі і оцінюється екстраполяцією тафелевої залежності до  $\eta = 0$  (від  $i$ , порядку  $1 \text{ mA/cm}^2$ ):  $\lg i_0 = - (a/b)$  (1) або  $i_0 = 10^{-(a/b)}$  (2)

Значення  $\lg i_0$  наведені в [32] на рис. 1 і в табл. 1.

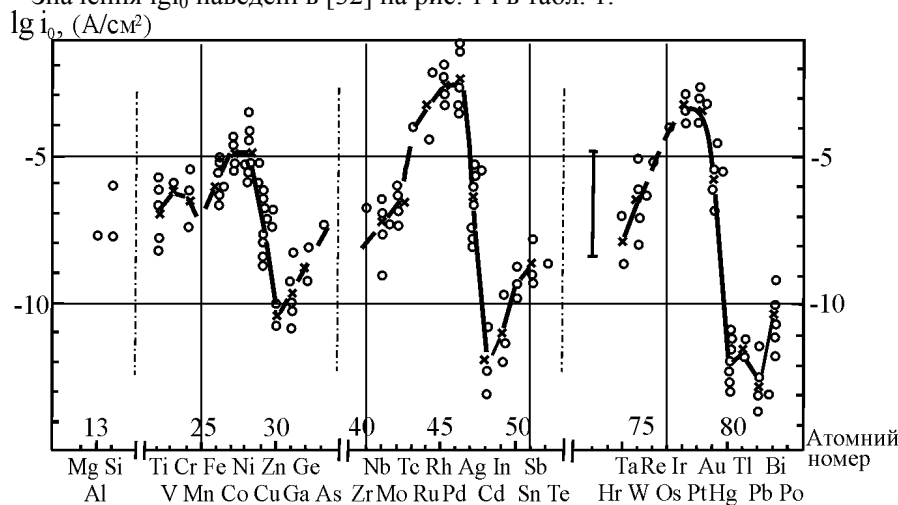


Рис. 1. Значення  $\lg i_0$  для різних металів в кислому розчині (1н.  $\text{HCl}$ , 1н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), РЗЕ – рідкоземельні елементи [32].

Густина струму обміну змінюється в 1010 разів при переході від найбільш активних до найменш активних металів (від Pd до Pb від мінус 2,4 до –12,6). Необхідно підкреслити, що таку аномальну зміну каталітичної активності металів можна продемонструвати лише за допомогою електрохімічних досліджень.

В основному, значення  $\lg i_0$  для Ме є періодичною функцією атомного номеру. На  $\lg i_0$  впливає попередня обробка електродів, але при ретельній підготовці поверхні різними способами каталітична активність ( $\lg i_0$ ) одного і того ж порядку. На  $\lg i_0$  впливає специфічна адсорбція аніонів [32] та має значення природа розчинника (табл. 2).

Таблиця 1

Середні значення  $\lg i_0$  ( $\text{A/cm}^2$ ) в кислих розчинах [32]

| ЕЛЕМЕНТ | $-\lg i_0$ | ЕЛЕМЕНТ | $-\lg i_0$ | ЕЛЕМЕНТ | $-\lg i_0$ | ЕЛЕМЕНТ | $-\lg i_0$ |
|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| PD      | 2,4        | NI      | 5,2        | TI      | 6,9        | GA      | 9,8        |
| RH      | 2,5        | AU      | 5,7        | AS      | (7,3)      | BI      | 10,2       |
| RU      | 3,3        | FE      | 5,8        | NB      | 7,3        | ZN      | 10,5       |
| IR      | 3,3        | V       | 6,2        | CU      | 7,4        | IN      | 10,9       |
| PT      | 3,3        | CR      | 6,4        | TE      | (7,5)      | TL      | 11,5       |
| OS      | 4,0        | W       | 6,4        | TA      | 7,8        | HG      | 11,9       |
| TC      | 4,1        | AG      | 6,4        | SB      | (8,7)      | CD      | 12,0       |
| CO      | 4,9        | MO      | 6,5        | GE      | (8,7)      | PB      | 12,6       |
| RE      | 5,1        | ZR      | 6,7        | SN      | 9,2        |         |            |

Таблиця 2

Вплив розчинників на  $\lg i_0$  (А/см<sup>2</sup>) [32]

| РОЗЧИННИК                          | $\lg i_0$ | В, мВ | РОЗЧИННИК                        | $\lg i_0$ | В, мВ | А, В |
|------------------------------------|-----------|-------|----------------------------------|-----------|-------|------|
| РТУТЬ (0,1Н.НCl)                   |           |       | ЗАЛІЗО (1Н. НCl)                 |           |       |      |
| H <sub>2</sub> O                   | -11,8     | 117   | H <sub>2</sub> O                 | -6,9      | 120   | 0,69 |
| CH <sub>3</sub> OH                 | -11,5     | 107   | CH <sub>3</sub> OH               | -7,3      | 120   | 0,51 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   | -10,8     | 104   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | -5,9      | 110   | 0,62 |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH | -10,8     | 102   | ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ                    | -5,1      | 100   | 0,55 |
|                                    |           |       | ГЛЦЕРИН                          | -6,8      | 100   | 0,58 |

Важливу роль грає спорідненість металів до водню: одні з них утворюють сплави проникнення (Fe-H), інші — нестійкі гідриди, що реагують з водою з утворенням водню — рис. 2; деякі не проявляють активності і навіть не адсорбують водень. Із збільшенням адсорбції (абсорбції) водню протягом 30 годин  $\eta$  зменшується, а потім досягає постійного значення при насиченні воднем і утворенні  $\beta$ -фази (нестехіометричних гідридів  $MeH < 1$ ) з параметром ґратки 3,44 кХ. Таке зменшення  $\eta$  (~ на 120 мВ) відповідає зростанню на порядок каталітичної активності. Значення  $\lg i_0$  залежить також від кристалічної модифікації: спостерігається 10-кратна різниця  $i_0$ .

На каталітичну активність Me впливають три групи їх фізичних, фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей: 1 —  $r_{ат}$ ,  $\rho_{Me}$ , стисливість та інші, 2 —  $\Delta H_{пл.}$ ,  $\Delta H_{вип.}$ ,  $T_{кип.}$ ,  $T_{пл.}$  та інші, 3 —  $\Delta \Phi_m$  — зміна роботи виходу електрону  $\bar{e}$ , потенціал нульового заряду  $E(0)$ .

Для першої групи властивостей Me  $\eta$  стає мінімальною при відстані між атомами  $2,67 \cdot 10^{-10}$  м, що еквівалентно відстані між молекулами H<sub>2</sub>O в твердому стані [32]. Для об'ємноцентрованих, ґранецентрованих кубічних ґраток Me максимальна величина  $\lg i_0$  відповідає  $r_{ат} = 1,37 \cdot 10^{-10}$  м. Разом з тим, для Pt, W, Mo, які мають близькі  $r_{ат}$  ( $1,34$ — $1,38 \cdot 10^{-10}$  м)  $i_0$  відрізняються в  $10^5$  разів. Але  $\lg i_0$  має тенденцію до зменшення із збільшенням  $r_{ат}$ . Відмічається [32] про лінійну залежність між константою Тафеля “а” і зворотною величиною квадратного кореня із стисливості, а також модулями Юнга і зсуву. Таким чином, із збільшенням  $r_{ат}$ ,  $\rho$ , стисливості, твердості  $\lg i_0$  монотонно зменшується.

Залежність  $\lg i_0$  від  $T_{кип.}$ ,  $T_{пл.}$ ,  $\Delta H_{пл.}$ ,  $\Delta H_{вип.}$  має вулканоподібний характер. Завдяки участі  $\bar{e}$  металу в реакції утворення водневої частинки (H, H<sub>2</sub>), можна зазначити, що на каталітичну активність впливає легкість виходу  $\bar{e}$  з металу і спорідненість металу до водню. Встановлена лінійна залежність тафелевої константи “а” від  $\Phi_m$ , при цьому Me з низькою і високою перенапругою  $\eta$  виявляють різну залежність “а” від  $\Phi_m$ . На рис. 3 показана залежність  $\lg i_0$  від  $\Phi_m$  для різних Me [32, 33], є і лінійні залежності тафелевої константи від  $E(0)$  для Me з високою та низькою  $\eta$  з однаковим нахилом  $v_k$  [32]. На рис. 4 приведена залежність  $\eta$  від типу Me (sp-, d-Me) в кислому та лужному розчинах.

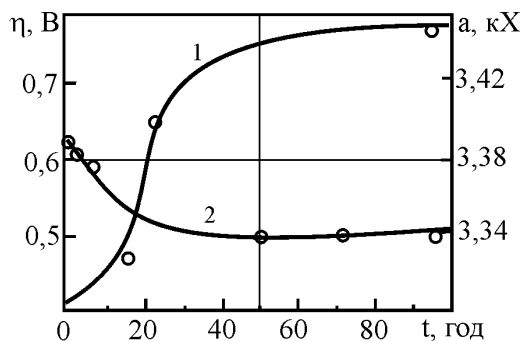


Рис. 2. Зміна  $\eta$  (крива 1), параметра решітки (крива 2) при катодній поляризації Nb ( $5 \text{ мА/см}^2$ ) в  $1 \text{ н. Н}_2\text{SO}_4$ .

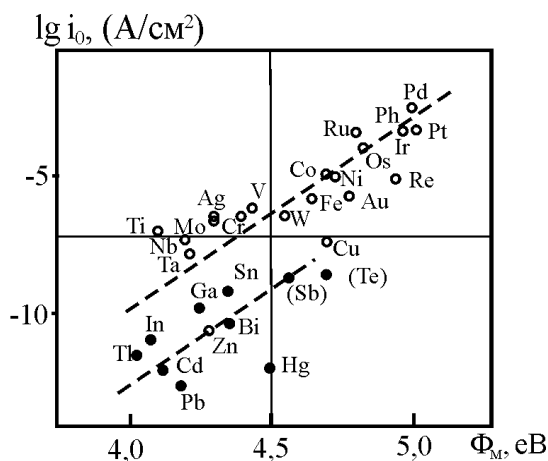


Рис. 3. Залежність  $\lg i_0 = f(\Phi_M)$  [32].

Отже, встановлення кінетичних та термодинамічних параметрів катодного відновлення водню, анодного розчинення сталі в різних агресивних середовищах в залежності від ступеня її деформації та хімічної природи НМВ представляє важливу задачу визначення механізму електрохімічних спряжених реакцій і причин руйнування конструкційних матеріалів.

Кореляційну залежність  $\lg i_0$  від роботи виходу електрону  $\Phi_M$  показано на рис. 5. Мінімальні  $I_H$  спостерігаються на сталі 20 ПЗ і X18H10Т з Н (0,036 і 0,069 А/м<sup>2</sup>), що відповідає найменшим значенням  $\Phi_M$  (5,25 і 5,29 еВ). Максимальні  $I_H$ ,  $\Phi_M$  на сталях з С (0,74, 1,0 А/м<sup>2</sup> і 5,44 5,46 еВ). Мінімальні значення  $\Phi_M$  на сталі з Н можуть сприяти активізації поверхневої модифікації сталі за рахунок інтенсифікації  $\pi$ -дативної взаємодії з переносом заряду з металу на ліганд.

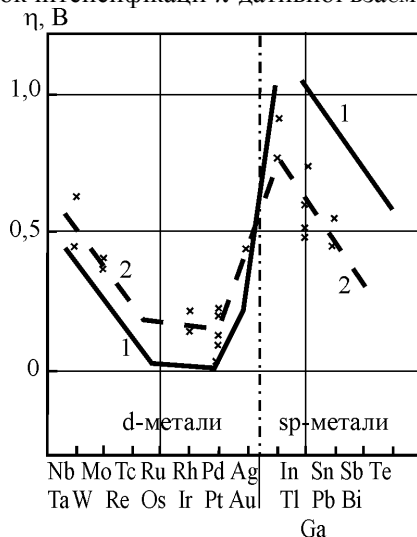


Рис. 4.  $\eta$  на d- і sp-металах. 1 – кислий, 2 – лужний розчин ( $i = 1 \text{ мА/см}^2$ ) [135, 202].

Вплив температури, ступеня деформації сталі ПЗ на струм обміну за воднем, показано в табл. 3 на прикладі нітридів (Н) і сульфідів (С) в 0,1н. Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сульфідні включення у всіх випадках підвищують  $i_H^0$  — максимальне значення спостерігається при 313К ( $i_H^0 = 6,31 \text{ А/м}^2$ ). З підвищенням температури  $i_H^0$  зростає. Більш чутливі НМВ до температури — нітриди титану: коефіцієнт Вант-Гоффа вище за С в 1,3 рази при  $\epsilon = 0$  і в 3,4 рази при  $\epsilon = 0,4\%$  (табл. 3).

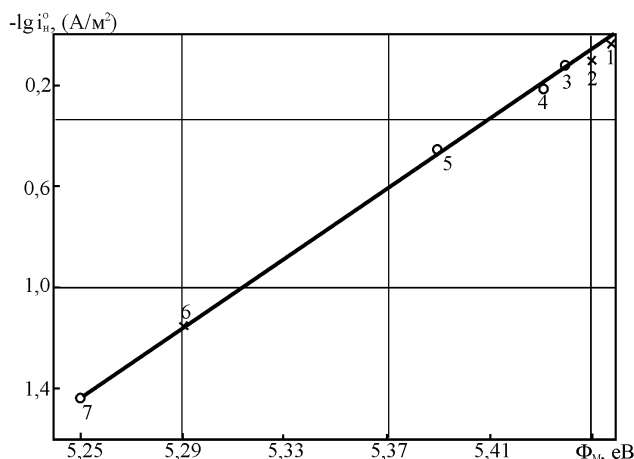


Рис. 5 Кореляційна залежність  $\lg i_0 = f(\Phi_m)$  сталі 20 ПЗ (о) та X18H10T (х),  $\varepsilon = 0$ , в NACE; 1,3 – С, 2,4 – О, 5 – ПС, 6,7 – Н.

Таблиця 3

Вплив ступеня деформації ( $\varepsilon, \%$ ) і температури ( $T$ ) на струм обміну за воднем  $\dot{I}_H^0$  (А/м<sup>2</sup>) на сталі 20 ПЗ в 0,1н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| НМВ | E, % | $\dot{I}_H^0$ , А/м <sup>2</sup> |       |       | E <sub>акт</sub> , кДж/моль |
|-----|------|----------------------------------|-------|-------|-----------------------------|
|     |      | 293                              | 303   | 313   |                             |
| Н   | 0    | 0,032                            | 0,182 | 0,955 | 141,71                      |
|     | 0,4  | 0,036                            | 0,398 | 4,365 | 199,16                      |
| С   | 0    | 0,100                            | 0,407 | 1,660 | 116,82                      |
|     | 0,4  | 0,63                             | 1,995 | 6,310 | 95,75                       |

З підвищенням  $T$  струм обміну за воднем на деформованій сталі 20 з Н зростає за експоненціальною залежністю, в порівнянні з  $\varepsilon = 0$  (від 1,1 до 4,6), а на сталі з С знижується від 6,3 (при 293 К) до 3,8 (при 313 К) за прямолінійною залежністю.

Кратність підвищення  $\dot{I}_H^0$  на сталі 20 з С проти Н складає:

| T       | 293  | 303 | 313 |
|---------|------|-----|-----|
| E = 0   | 3,1  | 2,2 | 1,7 |
| E = 0,4 | 17,5 | 5,0 | 1,5 |

Найбільша чутливість до деформованого стану сталі спостерігається при  $T = 293$  К. Вона знижується при підвищенні температури від 293 К до 313 К в 11,7 разів. На недеформованій сталі ( $\varepsilon = 0$ ) із зростанням  $T$  кратність підвищення  $\dot{I}_H(C) / \dot{I}_H(H)$  зменшується в 1,8 рази. В НСІ  $\dot{I}_H$  менше, ніж в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кратність зменшення складає:

| НМВ | Н   | О   | ПС  | С   |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH1 | 1,3 | 1,8 | 1,5 | 2,0 |
| pH0 | 2,6 | 6,0 | 3,3 | 7,0 |

Таким чином,  $\dot{I}_H$  в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> зростає проти НСІ з підвищенням кислотності розчину від 2,0 у Н до 3,5 у С.

Кінетичні і термодинамічні параметри спряжених процесів на сталі 20ПЗ, X18H10T в різних агресивних середовищах представлені в табл. 4, 5, рис. 6, 7.

Швидкість саморозчинення сталі з різними НМВ в нейтральному середовищі менше, ніж в 0,1н. НСІ в 5—25,9 разів. За небезпекою НМВ в сталі 20 ПЗ 3% NaCl можна скласти такі ряди (табл. 4, 5):

за  $i_c, i_k$ : ПС > С > Н > О, за  $i_a$ : ПС > С > О > Н.

в 0,1н. НСІ за  $i_c, i_a$ : С > О > ПС > Н, за  $i_k$ : О > ПС > С > Н.

Величина потенціалу саморозчинення  $E_c$  помітно залежить від типу середовища 1–4. Він максимальний в середовищі 1 (3% NaCl), де  $E_c$  зменшується на 30 мВ (від Н до С). Добавка  $C_6H_{14}$ ,  $CH_3OH$  (середовище 3) обумовлює максимальний зсув  $E_c$  (на 40 мВ), також від Н до С. Присутність  $H_2S$  в середовищах 2 і 4 значно зменшує  $E_c$ : на 150–160 мВ (максимально у Н). Розбіг між  $E_c$  сталі з НМВ зменшується до 20 мВ в (2) і до 25 мВ — в (4).

Мінімальні значення  $i_c$  були на сталі X18H10T ПЗ в середовищі 1 (3% NaCl), максимальні — в (4) у двофазному середовищі з добавками до 3% NaCl:  $C_6H_{14}$ ,  $CH_3OH$  і  $H_2S$ , 1,7 г/л. За  $i_c$  у всіх середовищах (1–4) максимальна небезпека НМВ — на сталі з С:

|          |                 |                 |
|----------|-----------------|-----------------|
|          | C > O > H (1)   | C > H > O (2-4) |
| за $i_k$ | C > H > O (1,3) | H > O > C (2,4) |
| за $i_a$ | C > O > H (4)   |                 |

В (1) і (3), при відсутності  $H_2S$ , мінімальну небезпеку мають О. В (2) і (4), з добавкою  $H_2S$  мінімальну небезпеку становлять Н. Це пов'язано, насамперед, з механізмом катодної реакції, водневої перенапруги (рис. 6), який наближується в (2) і (4) до уповільненої рекомбінації за порядком реакції за іонами  $H^+$  — “n”:

|     |      |      |      |
|-----|------|------|------|
|     | C    | O    | H    |
| (2) | 0,52 | 0,58 | 0,56 |
| (4) | 0,55 | 0,60 | 0,59 |

Таблиця 4

**Кінетичні і термодинамічні параметри електрохімічної поведінки сталі 20 (1), X18H10T (2),  $\epsilon = 0$  в 3% NaCl**

| НМВ | $i_c$ | $i_k$ | $i_a$ | $E_c$ | $R_p$  | Сталь |
|-----|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| О   | 0,017 | 0,75  | 0,30  | 0,34  | 1323,5 | 1     |
| Н   | 0,028 | 1,5   | 0,27  | 0,28  | 803,6  | 1     |
| С   | 0,051 | 1,7   | 0,45  | 0,29  | 441,2  | 1     |
| ПС  | 0,063 | 2,2   | 0,63  | 0,28  | 357,1  | 1     |
| Н   | 0,018 | 0,40  | 0,22  | 0,21  | 1250,0 | 2     |

$x/b_k = 0,20$ ;  $b_a = 0,07$  В;  $E_c$ , В;  $i_c$ ,  $i_k$ ,  $i_a$ , А/м<sup>2</sup>;  $R_p$ , МОм · м<sup>2</sup>

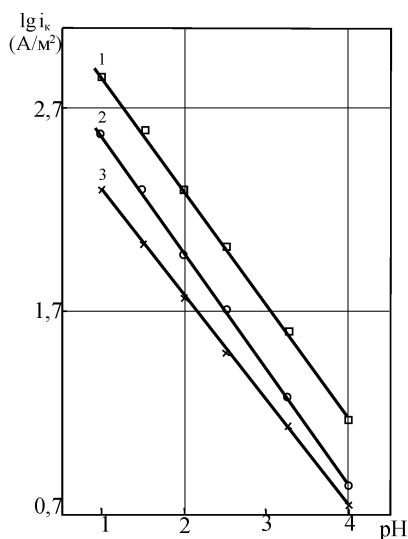


Рис. 6. Кінетичні параметри катодного відновлення водню в середовищі 2; 1–Н, 2–О, 3–С.

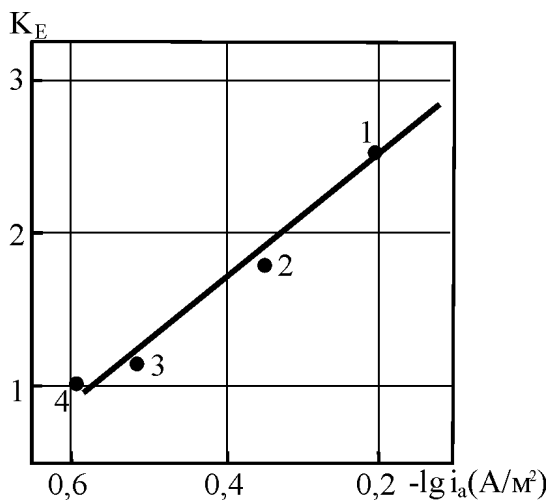


Рис. 7. Кореляційна залежність анодного струму від відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень  $K_E$ :  $K_E = K_{a, HMB} / K_{a, min}$  (4)  $K_a = 3E_M / (E_M + 2E_B)$  (5)  $E_M, E_B$  – модуль Юнга матриці (м) і включень (в). 1 — ПС, 2 — С, 3 — О, 4 — Н (сталь 20 в 3%NaCl) [17, 18, 25, 26, 34–36].

Таблиця 5

Кінетичні і термодинамічні параметри електрохімічної поведінки сталі 20 (І), X18H10T (2),  $\varepsilon = 0$  в 0,1н. HCl

| HMB | $i_c$ | $i_k$ | $i_a$ | $E_c$ | $R_p$ | Сталь |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| О   | 0,44  | 6,9   | 1,6   | 0,16  | 52,5  | 1     |
| Н   | 0,27  | 3,2   | 1,0   | 0,20  | 85,5  | 1     |
| С   | 0,59  | 3,7   | 1,8   | 0,16  | 39,1  | 1     |
| ПС  | 0,32  | 4,4   | 1,3   | 0,19  | 72,2  | 1     |
| Н   | 0,42  | 6,3   | 0,63  | 0,15  | 55,0  | 2     |

<sup>x</sup>/  $b_k = 0,22$ ;  $b_a = 0,07V$

Це обумовлює більшу небезпеку С і О, причому швидкість катодного відновлення водню на цих сталях менше, ніж з Н в 2,2—2,7 разів в (2) і в 2,2—2,5 рази в (4). Уповільнення реакції рекомбінації приводить до накопичення водню на поверхні металу і збільшенню наводнювання цих сталей. Навпаки, високі  $i_k$  на сталі з Н, сприяють відводу водню:



і значно зменшують небезпеку HMB щодо наводнювання і можливого водневого окрихнення.

Отже, небезпека HMB, як у маловуглецевій сталі 20 ПЗ, так і у високолегованій нержавіючій сталі X18H10T ПЗ пов'язана з підвищенням електрохімічної гетерогенності, що зменшує корозійну стійкість сталі.

Разом з тим, важливу роль грають термічні (мозаїчні) внутрішні залишкові напруження IV роду [17, 18, 25, 26, 34–36], що виникають внаслідок різних значень модулів пружності  $E$  і коефіцієнтів термічного розширення  $\alpha$  сталеві матриці та HMB, а також концентрація механічних напружень в матриці на міжфазній границі Ме-HMB за рахунок їх дії як концентраторів напружень.

Аналіз можливої концентрації механічних напружень в матриці на міжфазній границі Ме-HMB за  $K_E$  [17, 18, 25, 26, 34–36] (рис. 7) дав можливість встановити кореляційну залежність  $\lg i_a = f(K_E)$ : із зростанням  $K_E$  — відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень (від 1,0 у Н, до 2,5 у ПС), анодний струм збільшується від 0,27 у Н до 0,63 А/м² у ПС — табл. 4, рис. 7.

Корозійна стійкість сталі 20 ПЗ в більш агресивному середовищі (0,1н.HCl) — табл. 5, рис. 8, більше корелює з внутрішніми залишковими термічними напруженнями ( $\sigma_{tang}$ ) [3, 17, 18, 25, 26, 34–36]: із зростанням  $\sigma_{tang}$  в

матриці на границі НМВ-Ме від 160 (Н) до 498 МПа (О) підвищуються струми саморозчинення  $i_c$  (крива 1), анодного розчинення  $i_a$  (крива 2), катодного відновлення водню  $i_k$  (крива 3) — рис. 8.

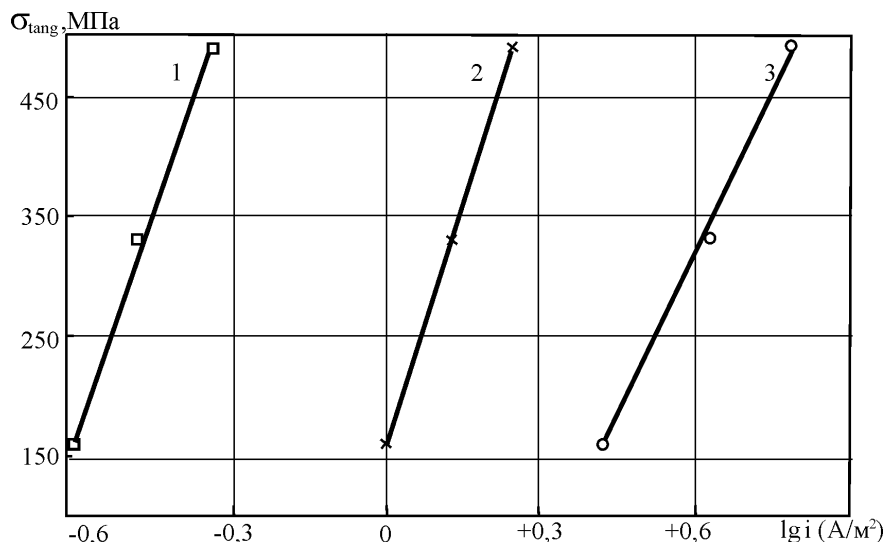


Рис. 8. Кореляційна залежність  $lg i = f(\sigma_{tang})$  на сталі 20Г3 в HCl (0, 1n): 1—3 —  $lg i_c$ ,  $lg i_a$ ,  $lg i_k$  =  $f(\sigma_{tang})$ .

Відомо, що небезпека наводнювання часто перевищує корозійну небезпеку [1, 7–19, 21–31]. Неметалеві включення є ловушками водню, тому на міжфазній границі Ме-НМВ можуть виникати великі тиски Р, які часто перевищують напруження руйнування [1, 7–19, 21–31].

З вирішенням проблеми погіршення властивостей конструкційних матеріалів при взаємодії з воднем пов'язана практично більшість галузей промисловості, бо водень є неминучим компонентом технологічних середовищ на всіх стадіях одержання і обробки металів. При виплавці він попадає в метал із шихтових матеріалів, пічної атмосфери; при зварюванні — із гігроскопічної вологи електродних покриттів, флюсів. Наводнювання відбувається і при нагріванні під обробку металів тиском, при термічній обробці (джерела водню — продукти згоряння та вологе повітря), при загартуванні сталі у воді. Водень може утворювати гідриди металів, що є зародками внутрішніх тріщин, які полегшують руйнування, а з неметалами —  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $NH_3$ , що є стимуляторами наводнювання, крім того, вони, послаблюючи когезійні сили, сприяють руйнуванню. Наводнювання відбувається при хімічній та електрохімічній обробці сталі, при нанесенні гальванічних та емалевих покриттів. В цих умовах можуть виникати в приповерхневому шарі пухирі, що приводить до його відшаровування від основного металу. Такі випадки водневої крихкості мають місце в радіотехнічній, приладобудівній промисловості, де широко використовуються гальванопокриття різних деталей, що працюють на згин та скручування. Відомі випадки водневої крихкості сталевих деталей з Cd-покриттям і в авіації [1, 7, 8, 10–16]. Великі збитки завдає водень обладнанню нафтогазового комплексу, трубопроводному транспорту. Раптові поламки в цій галузі часто приводять до техногенних аварій і супроводжуються суттєвим забрудненням довкілля, людськими втратами. Руйнування бурових обсадних колон під впливом водню призводить до втрати нафтових і газових свердловин, а інколи і до всього геологічного горизонту.

Водень є причиною передчасного виходу з ладу різного технологічного обладнання в процесі корозії, виділяючись з багатьох органічних речовин при їх одержанні (синтез вуглеводнів, переробка нафти) і використанні (при терті в органічних мастилах, при механічній обробці із застосуванням мастильно-охолоджувальних рідин).

Розробка нових високоміцних матеріалів та удосконалення відомих, що здатні певний заданий час витримувати значні навантаження при дії водню, сприяють вирішенню нагальної глобальної проблеми, яка стоїть перед людством, по забезпеченню паливно-енергетичними ресурсами в рамках концепції атомно-водневої енергетики. Необхідність підвищення міцності, довговічності конструкційних матеріалів, що використовуються, висуває проблему водневої крихкості металів в розряд найбільш актуальних. Багато перспективних конструкційних матеріалів, що вже використовуються, потребують перевірки на сумісність з воднем з врахуванням конкретних умов експлуатації, параметрів навантаження і робочих середовищ, хімічного складу сталі за основними легуючими елементами, хімічною природою НМВ. Комплексне дослідження поведінки сталі з різними НМВ в наводнювальних середовищах дає основу для прогнозування роботоздатності конструкційних матеріалів в реальних конструкціях, а також створює можливість розробки принципів створення нових модифікованих воденьстійких матеріалів із заданими властивостями.

В рамках цього дослідження дуже важливим є воденьпроникність НМВ, їх спорідненість до водню, можливості накопичення водню на міжфазній границі Ме-НМВ, де в околі НМВ, як правило, є мікропустоти, що відіграють значну роль в розподілі водню в сталі.

Максимальне наводнювання має сталь 20 ПЗ із С (у всіх агресивних середовищах), що вказує на їх найбільшу небезпеку при експлуатації металовиробів в технологічних агресивних середовищах. Мінімальні показники — у сталі з Н. Характерно, що порядки реакцій за іонами водню “n” корелюють в  $H_2SO_4$  з  $\sigma_{tang}$  (рис. 9, крива 2), а в NACE — з  $K_E$  (рис. 9, крива 1). Вони наближаються до механізму уповільненої рекомбінації:

|             | О    | ПС   | Н    | С    |
|-------------|------|------|------|------|
| в $H_2SO_4$ | 0,60 | 0,55 | 0,50 | 0,50 |
| в NACE      | 0,52 | 0,58 | 0,51 | 0,55 |

Як видно з рис. 10, із збільшенням  $\sigma_{tang}$  зростає  $V_H$ , особливо для більш агресивного середовища, яким є NACE. Із підвищенням показника впливу НМВ на наводнювання  $\beta_V$  ( $\beta_V = V_{H,НМВ}/V_{H,2ВДП}$ ) збільшуються показники впливу НМВ на водневу крихкість та корозійне розтріскування. Більша небезпека сульфідів та оксидів підтверджується при випробуваннях на ВК, КР. В  $H_2SO_4$  (з  $i_k = 0,05$  А/см<sup>2</sup>) дещо змінюється ряд НМВ за небезпекою [17, 25, 26]: С > ПС > О > Н, в інших випадках: С > О > ПС > Н.

Вплив НМВ на КР більший в сталі Х18Н10Т, ніж в сталі 20. Відносний коефіцієнт концентрації механічних напружень  $K_E$  (4) на міжфазній границі Ме-НМВ збільшується максимально для О-НМВ (оксидних НМВ): кратність перевищення  $K_a$  (5) в сталі Х18Н10Т проти сталі 20 складає:

| С    | О    | Н    |
|------|------|------|
| 1,32 | 1,41 | 1,15 |

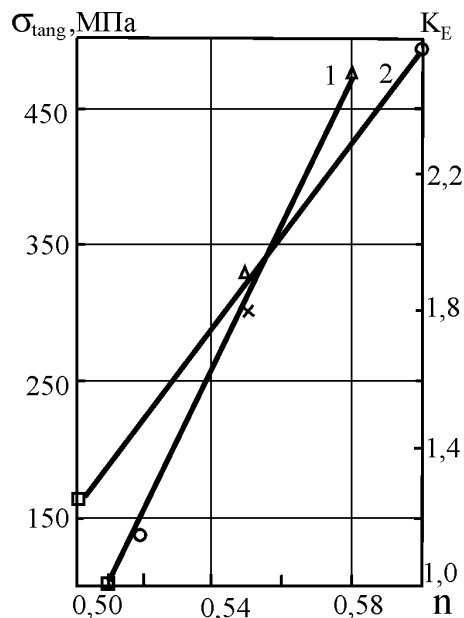


Рис. 9. Кореляційна залежність порядків реакцій за іонами водню “n” від концентрації механічних, термічних напружень на міжфазній границі Me-HMB в сталі 20 ПЗ; 1 —  $n = f(K_E)$  в NACE ( $\rho=0,94$ ); 2 —  $n = f(\sigma_{tang})$  в  $H_2SO_4$  ( $\rho=0,97$ ).

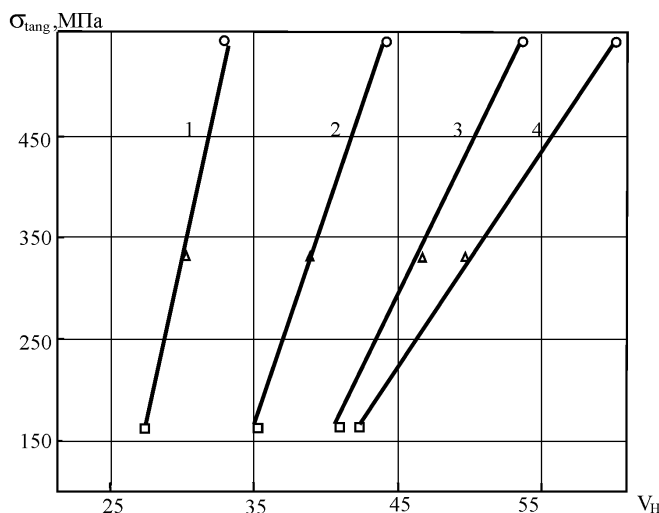


Рис. 10. Кореляційна залежність  $V_H = f(\sigma_{tang})$  на сталі 20 ПЗ: 1 — HCl, 2 —  $H_2SO_4$  (0,1н.), 3, 4 — NACE; 1, 2, 4 —  $\varepsilon = 0,4\%$ , 3 —  $\varepsilon = 0,2\%$ , ( $\rho=0,98$ ).

Відзначимо, що за значенням  $K_a$  для сталі X18H10T він максимальний у С-НМВ (сульфідних):

| С    | О    | Н    |
|------|------|------|
| 1,37 | 0,93 | 0,67 |

Досить велика чутливість оксидних включень в сталі X18H10T до концентрації механічних напружень обумовлює підсилення негативного диференц-ефекту НДЕ [32, 37] на цій сталі при анодній її поляризації, що пришвидшує КР та МЦВ за рахунок зростання виходу водню за струмом:  $\Delta V = V_0 - V_a$  (6),  $\Delta V < 0$ ,  $V_a > V_0$ . Отже, можливим є прояв водневої крихкості, як в умовах статичного, так і малоциклового навантаження за рахунок так званої водневої втоми (рис. 11).

Стають доцільними рекомендації японських дослідників, що цитуються в роботі [38] (табл. 6), по виведенню із сталі саме дуже небезпечних оксидних включень, та водню, які сприяють корозійно-механічним руйнуванням при статичному та циклічному навантаженні в агресивних середовищах.

Таблиця 6

Задачі позаагрегатної обробки сталей масового призначення

| Призначення, вид сталі       | Основна мета обробки                                    | Вплив на якість сталі                                                                       |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Конструкційна вуглецева      | Зменшення кількості оксидних включень                   | збільшення пластичності, зменшення кількості макродефектів                                  |
| Конструкційна низьколегована | Розкислення, зменшення кількості НМВ, видалення $H_2$   | зменшення кількості макродефектів, регулювання розмірів зерен, стабілізація прогартуваності |
| Товстолистова                | Видалення $H_2$ , зменшення кількості оксидних включень | Підвищення чистоти, спрощення ТО, покращання механічних властивостей                        |
| Тонколистова                 | Зневуглюцювання, зменшення кількості О-НМВ              | зменшення поверхневих дефектів, підвищення пластичності                                     |
| Для труб, проволочи          | зменшення кількості О-НМВ                               | зменшення числа макродефектів, підвищення пластичності                                      |
| Рейкова                      | Видалення водню                                         | Спрощення термообробки                                                                      |
| Для лиття та поковок         | Видалення водню                                         | Запобігання створенню раковин                                                               |

Як видно з рис. 11, коефіцієнти впливу середовища при малоцикловому навантаженні  $\beta_a^N$  також вище на сталі X18H10T проти сталі 20, особливо з О-НМВ ( $\beta_a^N = 3,90$  проти 3,37). Для них спостерігається максимальний НДЕ ( $n_{ef} = 1,40$  проти 1,65 у сталі 20). НДЕ зростає на сталі X18H10T в ряду НМВ: О > С > Н, на сталі 20: С > О > ПС > Н.

Таким чином, НДЕ сприяє не тільки КР неіржавіючих сталей [37], але й малоциклової втомі. Його величина залежить від хімічної природи НМВ (рис. 11).

В табл. 7, на рис. 12 показано залежність коефіцієнтів впливу корозійного середовища —  $\beta_c$ , корозійно-наводнювального NACE ( $\beta_{NACE}$ ) і числа циклів до руйнування  $K_E$  при малоцикловому навантаженні від хімічної природи НМВ в сталі 20 ПЗ та їх зв'язок з  $\sigma_{tang}$ .

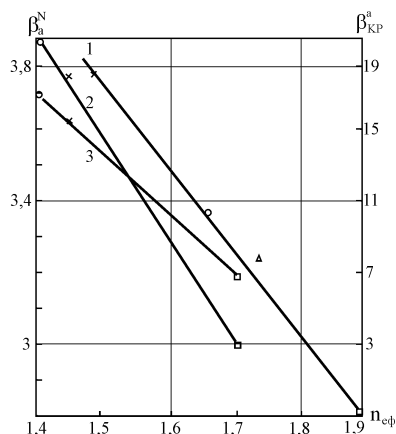


Рис. 11. Кореляційна залежність коефіцієнтів впливу середовища (NACE) при малоцикловому навантаженні  $\beta_a^N$  (1,2), коефіцієнтів впливу НМВ в сталі 20 ПЗ (1) і X18H10T ПЗ,  $\varepsilon = 0,4\%$  (3) при статичному навантаженні —  $\beta_{KP}^a$  від негативного диференц-ефекту (НДЕ) —  $n_{ef}$  [32, 37],  $n_{ef} = Q/mF$  (7)

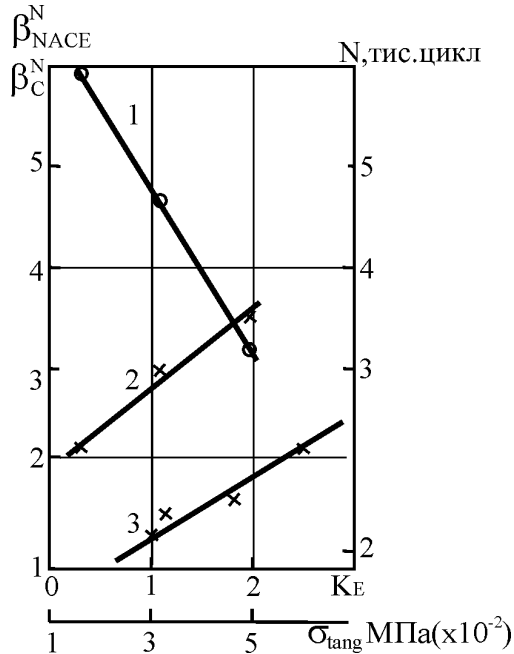


Рис. 12. Кореляційна залежність коефіцієнтів впливу середовища,  $N$ , циклів до руйнування при малоцикловому навантаженні (50 цикл/хв) від механічних і термічних напружень: 1,2 —  $N$ ,  $\beta_{NACE}^N =$

$$f(\sigma_{tang}), 3 — \beta_C^N = f(K_E).$$

Таблиця 7

Коефіцієнти впливу середовища на малоциклово втому (МЦВ) сталі 20 ПЗ ( $\epsilon = 0,4\%$ ; 50 цикл/хв)

| ПОКАЗНИКИ        | НМВ  |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|
|                  | С    | О    | ПС   | Н    |
| $N_{II}$         | 13,2 | 11,0 | 13,7 | 12,5 |
| $N_C$            | 8,1  | 7,4  | 6,5  | 9,5  |
| $N_{NACE}$       | 2,9  | 3,2  | 4,6  | 5,9  |
| $\beta_C^N$      | 1,63 | 1,49 | 2,10 | 1,31 |
| $\beta_{NACE}^N$ | 4,5  | 3,4  | 3,0  | 2,1  |

Як видно з рис. 12, спостерігаються кореляційні залежності коефіцієнтів впливу середовища  $\beta_{NACE}^N$  і числа циклів до руйнування  $N$  (тис. циклів) сталі 20 ПЗ (О, ПС, Н) від термічних (мозаїчних) напружень розтягу  $\sigma_{tang}$  (внутрішні залишкові напруження IV роду) і  $\beta_C^N$  (впливу корозійного середовища) від концентрації механічних напружень на міжфазних границях Ме-НМВ (С, О, ПС, Н) в сталі 20 ПЗ [1, 17, 25, 34–36]. З підвищенням  $\sigma_{tang}$  (МПа) на міжфазній границі Ме-НМВ (від Н до О) зростають в 1,6 рази,  $\beta_{NACE}^N$ , знижується в 1,8 разів число циклів до руйнування. Слід відмітити, що у О-НМВ  $\sigma_{tang}$  перевищують  $\sigma_T$  і наближаються до  $\sigma_B$ . Коефіцієнт впливу корозійного середовища (3%NaCl)  $\beta_C^N$  при випробуваннях на МЦВ збільшується із зростанням відносного коефіцієнту концентрації механічних напружень  $K_E$ . Він максимальний на міжфазній границі Ме-НМВ (ПС) –  $\beta_C^N = 2,1$ , що відповідає  $K_{E_{max}} = 2,5$ .

Отже, наводнювання грає суттєву роль при руйнуванні сталі як при статичному, так і при циклічному навантаженні. Його прояв безпосередньо пов'язаний з хімічною природою НМВ.

Із збільшенням  $R_b$  і зменшенням розміра зерна матриці  $R_m$  максимальні напруження розтягу підвищуються. Хоча про наявність термічних напружень, що виникають в околі частинок другої фази при охолодженні металу, відомо давно, але експериментально перевірити цей факт й виміряти такі напруження поки ще не вдалось [17, 25, 34–36]. Спроби виміряти залишкові напруження у НМВ рентгенівським методом були невдалі [8, 17] з причини труднощів розділення цих напружень та напружень II роду, що зрівноважуються в розмірі зерна. В роботах [8, 17, 25] для такої оцінки використаний метод виміру мікротермоелектрорушійної сили (мікротермо-ЕРС). Було показано, що зсув мікротермо-ЕРС в позитивну область вказує на присутність напружень в матриці в околі НМВ, які досягають значних величин.

Крім термічних (мозаїчних) напружень, що виникають під час кристалізації, проката, ковки, термічної обробки, суттєве значення має концентрація механічних напружень у НМВ (максимальні значення  $K_E$  мають ПС і С).

Встановлені кореляції коефіцієнтів впливу НМВ  $\beta_V$ , КР —  $\beta_{KR}$ ,  $\beta_{NACE}$  з  $K_E$ ,  $\sigma_{tang}$  на наводнювання підтверджують їх суттєве значення для визначення експлуатаційної надійності конструкційних матеріалів у металовиробах.

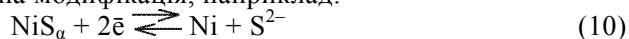
Разом з тим, мінімальна витривалість сталі із С в умовах малоциклового навантаження та корозійного розтріскування (рис. 5–12, табл. 3–5) примушує шукати інші причини такого впливу С-НМВ, насамперед, при взаємодії агресивного середовища з поверхнею металу.

Так, в NACE наводнювання стає ще більш активним за рахунок присутності ще одного стимулятора — ацетат-іонів ( $CH_3COO^-$ ). Крім того,  $H_2S$  сприяє наводнюванню за хімічним механізмом в процесі хімічної корозії [21, 26, 27]. В цих умовах водень більш здатний проникати в глиб металу і утворювати з ним міцні зв'язки, що приводить до ускладнення десорбції, а іноді й незворотної сорбції водню :



Експерименти, проведені нами в HCl,  $H_2SO_4$ , NACE, показали досить значний вклад хімічного механізму (проти електрохімічного) в загальний корозійний процес (в HCl сталь 20 з НМВ — О,  $\varepsilon = 0$ ,  $D_x = 0,55$ ), причому він збільшується при деформації сталі за рахунок дії механохімічного ефекту, а в  $H_2SO_4$  і NACE він вище за HCl.

Хімічному відновленню водню сприяє широкий діапазон редокс-потенціалів ( $E^0$ ) ОВР, в яких можуть брати участь чисельні іони, молекули, присутні в розчині (та адсорбовані на металі), а також у вигляді сульфідів на поверхні сталі. Наприклад, для заліза:  $E^0 = -0,44... + 1,70V$ , Ni:  $-0,718... + 1,977V$ , Cr:  $-0,91... + 1,40V$ ,  $O_2$ :  $+0,401... + 1,23V$  і т.і. Характерно, що має навіть значення кристалічна модифікація, наприклад:



При цьому  $E^0$  дорівнює  $+0,76 V$  (10) та  $-0,99 V$  (11).

Локальне анодне розчинення та воднева крихкість (що стимулюється  $H_2S$ ) сприяють сірководневому (сульфідному) розтріскуванню [21–31].

Отже, зважаючи на важливість поверхневих явищ, зокрема адсорбцію іонів, бажано визначити вплив НМВ на так звану електросорбційну валентність  $f_N$  і коефіцієнт часткового переносу заряду  $\lambda$ , що залежить від різниці електронегативностей ( $\Delta\chi$ ) металу та адсорбату [39]. Розраховані значення  $f_N$  наведені в табл. 8.

Таблиця 8

**Вплив НМВ на електросорбційну валентність  $f_N$  (сталь 20ПЗ), адсорбент — Fe**

| АДСОРБАТ | LG $F_N$ |       |       |       |
|----------|----------|-------|-------|-------|
|          | О        | ПС    | Н     | С     |
| $H^+$    | 1,73     | 1,63  | 0,58  | 0,28  |
| $H^-$    | -0,74    | -0,42 | -0,53 | -0,21 |

\*/ ДЛЯ ПОРІВНЯННЯ РОЗРАХОВАНА  $F_N$  ДЛЯ  $Fe_3C$ : ДЛЯ  $H^+$ : LG  $F_N = 0,15$ , ДЛЯ  $H^-$ : LG  $F_N = -0,14$

На основі даних табл. 8 можна зробити висновок також щодо гіпотетичної участі негативно заряджених іонів водню  $H^-$  в процесах адсорбції, наводнювання та руйнування сталі. Одержані дані підтверджують нову гіпотезу водневої крихкості [1], пов'язану саме з дією  $H^-$  при умові його присутності на поверхні металу. Дані табл. 8 дають можливість стверджувати, що згідно з новою гіпотезою ВК [1], максимальну активність руйнування має сталь 20 ПЗ із сульфідами (С), що підтверджено в табл. 3–8, рис. 3–12.

Ряд активності НМВ на поверхні сталі за  $f_N$ :

|          |                |
|----------|----------------|
| ЗА $H^+$ | О > ПС > Н > С |
| ЗА $H^-$ | С > ПС > Н > О |

який практично співпадає з рядами небезпеки НМВ за  $\sigma_{\text{tang}}$ ,  $K_E$ ,  $\beta_{\text{NACE}}^N$ ,  $\beta_a^N$ ,  $\beta_v$ ,  $\beta_{\text{кр}}$ .

Треба зауважити, що важливу роль грають також карбіди, зокрема, цементит ( $Fe_3C$ ), для  $H^+$  — мінімальну, в порівнянні з НМВ, для  $H^-$  — значну. Інтенсивна емісія  $H^-$  з насичених воднем зразків, що спостерігалась в [1], підтверджує його участь в утворенні та розвитку тріщини не тільки на поверхні, але й в об'ємі сталі. В останньому випадку, роль НМВ в процесі руйнування металовиробів підсилюється, бо вже в середині металу суттєве значення відіграють границі зерен, де розташовані НМВ.

Корозійностійка хромонікелева сталь X18H10T проявляє, як показали наші експерименти, досить високу чутливість до водню, як в умовах електrolітичного наводнювання, так і за даними [8] — в середовищі газоподібного водню. Водневе окрихчення проявляється (статичне навантаження) при низьких швидкостях деформування (максимально при  $10^{-2}$  мм/хв), в діапазоні швидкостей 5–10 мм/хв, практично не відбувається [8]. Максимальний вплив водню при  $P_{H_2} = 0,1\text{--}35$  МПа, кімнатній температурі (мінімальний — при 473 К). Значне зменшення довговічності сталі при малоциклового навантаженні відбувається при  $P_{H_2} = 0,1\text{--}3$  МПа. З підвищенням

амплітуди деформації ( $\epsilon = 0,8\text{--}1,6\%$ ) негативний вплив водню знижується [8].

В інтерпретації явищ водневої крихкості, водневої втоми сталей, особливо аустенітних, дотепер немає чіткості. При наводнюванні сталі утворюються пересичені тверді розчини водню в металі. Розчинений в кристалічній ґратці, водень створює великі внутрішні тиски (до 1000 МПа) [12–19]. Цей тиск перешкоджає пластичній деформації, обумовлюючи підвищену крихкість і викликаючи появу розтягуючих напружень, достатніх для утворення первинної мікротріщини. Цьому сприяє різниця в розчинності і дифузійній рухомості водню в аустеніті і фериті. Так, підвищення дифузійної рухомості і зменшення розчинності водню при  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворенні, з одного боку, пришвидшує видалення водню з металу, з другого боку — полегшує накопичення в локальних ділянках, в околі НМВ. При високотемпературному перетворенні превалує перший процес, а при  $T \leq 473\text{--}573\text{ К}$  — другий, що приводить до утворення мікротріщини. Але  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перетворення відбуваються при деформації сталі як при статичному, так і при малоцикловому навантаженні. При статичному навантаженні гладких зразків характерною особливістю руйнування є наявність поверхневих тріщин. Макробудова зламів свідчить, що відбувається зустрічне зростання тріщин з середини і з поверхні зразку. Поверхневі тріщини утворюються після її зародження і зростання в середині металу. Є фасетки квазісколу при в'язкій серцевині з ямочним мікрорельєфом. При малоцикловому навантаженні з наводнюванням, як і при статичному, спостерігаються фасетки “мартенситного” квазісколу, на фоні типових втомних елементів — бороздок. Автор роботи [8] з використанням рентгеноструктурного аналізу підтвердив суттєве збагачення зламів  $\alpha$ -мартенситом як при малоцикловому, так і статичному навантаженні: траєкторія розвитку тріщини слідує за траєкторією утворення мартенситу. Аустеніт діє як акумулятор водню (розчинність водню в ньому на декілька порядків вище ніж в мартенситі, але значно нижча дифузійна рухомість). Безперервне виділення мартенситу (чому сприяють високі тиски водню) утворює нібито “короткозамкнутий ланцюг” [40] для переносу водню, концентрація якого підвищена на міжфазних границях Ме-НМВ, які грають роль осередків зародження мікротріщин в присутності водню. Отже, мартенсит деформації негативно впливає на стійкість сталі X18H10T до ВК, завдяки швидкого локального переносу водню в аустенітній сталі. Термічні, механічні напруження на міжфазних границях Ме-НМВ будуть пришвидшувати локалізацію водню в околі НМВ. Автор [15] зробив аналіз різних гіпотез водневого окрихчення сталі. При збільшенні параметра решітки Fe під дією розчиненого в ній водню на 5% виникають, як відмічається в роботі [15], незначні — до 40 МПа — напруження розтягу. Але ж автор [8] повідомив про зниження пластичності сталі X18H10T (за  $\psi$ ,  $\delta$ ) при статичному навантаженні вже при  $P_{H_2} = 0,1\text{--}35\text{ МПа}$ , а при малоцикловому — при 0,1–3 МПа. Приділяється увага і високошвидкісному (вибухоподібному) динамічному крихкому руйнуванню під дією водню.

Накопичення водню на міжфазній границі Ме-НМВ пов'язано з реакцією рекомбінації атомів Н в молекули  $H_2$ , яка є екзотермічною ( $-\Delta H_f = 430\text{ кДж/моль}$ ). Енергія, що звільнюється, може викликати підсилення термічних напружень в матриці у НМВ, які грають роль внутрішніх надрізів, і підсилювати крихке руйнування. При молізації наступних порцій водню, підвищується  $P_{H_2}$ , що може легко розширити тріщину; крім того, тиск на границі Ме-НМВ може зростати завдяки можливому утворенню  $CH_4$ :



Фактично ж іде реакція:



Використовуючи рівняння для константи хімічної рівноваги реакції:

$$K = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}} \quad (14)$$

Можна показати, що тиск

$$P_{\text{CH}_4} = K \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}} \quad (15)$$

значно залежить від  $P_{\text{H}_2}$  і різко зростає при його збільшенні і підвищенні термодинамічної активності  $\text{Fe}_3\text{C}$  (вуглецю —  $a_{\text{C}}$ ) за рахунок також екзотермічності реакції утворення  $\text{CH}_4$ .

Розрахунки  $\Delta G_{298}^0$  енергії Гіббса ентальпії  $\Delta H_{298}^0$  для реакцій (12), (13) та (16), (17):



показують, що водень in statu nascendi (в момент виділення в атомарному стані) дуже хімічно активний, тому термодинамічна ймовірність реакції (16) та (17) значно вища за ймовірність реакцій (12), (13):

|                     | (11)   | (12)  | (16)   | (17)   |
|---------------------|--------|-------|--------|--------|
| $-\Delta G_{298}^0$ | 150,51 | 80,51 | 359,86 | 866,01 |
| $-\Delta H_{298}^0$ | 99,85  | 74,85 | 535,68 | 946,45 |

Звертає увагу значення  $\Delta H_{298}^0$  реакцій (16), (17), які значно — в 1,25–2,2 рази перевищують екзотермічний ефект при рекомбінації атомів водню. Це сприяє додатковим напруженням матриці, накопиченню дислокацій, вакансій, домішкових атомів, різних дефектів на міжфазній границі Ме-НМВ, що підвищує хемосорбцію водню саме в цих місцях, де спостерігаються чисельні петлі призматичних дислокацій, збільшення густини фігур травлення на 1—2 порядки в наближенні до НМВ [17]. Разом з тим, дислокаційні розетки відсутні у НМВ, розміром менше 5–8 мкм. Можлива генерація нових дислокаційних джерел, вакансій. В металі може існувати достатньо потужний вакансійний потік з напрямком до НМВ, матриця в околі НМВ стає нібито акумулятором вакансій. При їх коагуляції утворюються первинні тріщини, мікрокаверни. Таким чином, НМВ є своєрідним резервуаром, який постійно живить локалізовану у НМВ втомну тріщину вакансіями, що значно впливає на втому сталі. У НМВ, в локальному полі дислокаційних ансамблей, зароджуються субмікротріщини, що виникають в процесі пластичної деформації [1]. Водень заповнює зворотні ловушки — дислокації, що транспортують водень до місця зародження субмікротріщини. Водень, що звільняється з дислокацій, хемосорбується на поверхні зародишевої тріщини та змінює її енергетичний стан (поверхнева енергія знижується). Під впливом водню субмікротріщина далі може розповсюджуватись автокаталітично в полі напружень, утворюючи макротріщину [1, 5–8, 10–19, 21, 25–27].

Таким чином, НМВ грають суттєву роль в поверхневих явищах на металі та в об’ємних, що визначають рівень довговічності сталі в агресивних середовищах, в залежності від встановлених параметрів їх активності в

утворенні механічних та термічних напружень, в збільшенні електрохімічної гетерогенності, адсорбційних та абсорбційних ефектів.

Крім того, експерименти показали, що певний вплив на стійкість окремих зон зварних з'єднань сталі 09Г2ФБ в агресивних середовищах чинить електромагнітне поле, її складові допустимих рівнів ЕП ( $f = 100$  кГц,  $E = 100$  В/м) і МП ( $f = 100$  кГц,  $H = 5$  А/м). За більшістю показників (за  $i_k$ ,  $i_a$ ) режим зварювання з охолодження більш раціональний, як при відсутності ЕМП, так і в ЕП, МП. Так, в ЕП  $i_k$  на ОМ в цьому випадку в 5 разів, а на ЗШ — в 4 рази менше, ніж за режимом без охолодження;  $i_a$  на ОМ — в 1,6, на ЗТВ — в 1,5 рази нижче проти режиму без охолодження. В МП  $i_k$  знижується на ОМ — в 1,6, а на ЗТВ — в 2 рази;  $i_a$  зменшується на ОМ, ЗТВ, СШ в 3; 6,7 і 2,5 рази.

## Висновки

Встановлені кореляційні залежності анодних струмів від відносного коефіцієнта концентрації механічних напружень, струмів саморозчинення та анодного розчинення сталі, катодного відновлення водню, показників наводнювання, від термічних напружень ( $\sigma_{\text{tang}}$ ) на міжфазних границях “НМВ-Ме”.

Визначені коефіцієнти сумісного впливу середовища та НМВ при статичному та циклічному навантаженні на негативний диференц-ефект.

За електросорбційною валентністю визначено небезпеку НМВ щодо участі  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}$  в процесах адсорбції, наводнювання, руйнування сталі за рахунок водневої деградації.

За кінетичними параметрами корозії ( $i_c$ ,  $i_k$ ,  $i_a$ ) на окремих зонах зварних з’єднань (ОМ, ЗТВ, ЗШ), при сумісній дії агресивного середовища та ЕМП, встановлено раціональний режим автоматичного дугового зварювання трубної сталі (09Г2ФБ та ін.) з охолодженням.

*С использованием критериев оценки химической и электрохимической активности при модельных выплавках стали с определенными немелаттическими включениями определено их опасное влияние на разрушение и водородную деградацию металлоизделий. Установлены новые важные факторы воздействия вышеуказанных включений на коррозионно-водородную деградацию стали: отрицательный дифференц-эффект, электросорбционная валентность. Оценена различная степень опасности влияния включений при разрушении стали при участии отрицательно и положительно заряженного водорода.*

*Ключевые слова: агрессивные среды, водородная деградация стали, механизм влияния неметаллических включений на разрушение при статическом, циклическом нагружении.*

*Using estimation criteria for chemical and electrochemical activity in model steel fusions with defined non-metallic inclusions, it was defined their dangerous influences on metal products' destruction and hydrogen degradation. New important factors of mentioned above inclusions' influence were established for corrosion-hydrogen degradation of steel: negative difference-effect, electrocells, electrosorption, valency. Various danger grade of influence on inclusion with negatively and positively charged hydrogen was demonstrated.*

*Keywords: aggressive mediums, hydrogen degradation of steel, mechanism of non-metal inclusions influence on failure at static and cyclic load.*

1. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя / Відповід. редактор – І.К. Походня. – Київ: Наук. думка, 1998. – 658 с.
2. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1980. – 493 с.
3. Геллер Ю. А., Рахштадт А. Г. Материаловедение. – М.: Металлургия, 1984. – 384 с.
4. Материаловедение / Под ред. Б. Н. Арзамасова. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
5. Прочность материалов и элементов конструкций в экстремальных условиях / Под ред. Г. С. Писаренко. – К.: Наук. думка, 1980. – Т. 1. – 535 с., Т. 2. – 271 с.
6. Сопротивление материалов деформированию и разрушению / В. Г. Троценко, А. Я. Красовский, В. В. Покровский и др. – К.: Наук. думка, 1993. – Т. 1. – 286 с., Т. 2. – 701 с.
7. Механіка руйнувань матеріалів і міцність конструкцій / Під ред. акад. В. В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т. 1. – 352 с., Т. 2. – 346 с., Т. 3. – 286 с.
8. Ткачев В. И., Холодный В. И., Левина И. Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: НАНУ ФМИ им. Г.В.Карпенка, 1999. – 255 с.
9. Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. – Львів: НМЦ ВО МОНУ, 2000. – 264 с.
10. Швед М. М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 120 с.

11. *Андрейкив А. Е., Панасюк В. В., Харин В. С.* Теоретические аспекты кинетики водородного охрупчивания металлов // Физ.-хим. механика материалов. – 1978. – № 3. – С. 3–23.
12. *Бабей Ю. И., Сопрунюк Н. Г.* Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техника, 1981. – 126 с.
13. *Василенко И. И., Мелехов Р. К.* Коррозионное растрескивание сталей. – К.: Наук. думка, 1977. – 264 с.
14. *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
15. *Шаповалов В. И., Трофименко В. В.* Флокены и контроль водорода в стали. – М.: Металлургия, 1987. – 160 с.
16. *Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій* / В. І. Похмурський, Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан та ін. – К.: Наук. думка, 1995. – 262 с.
17. *Куслицкий А. Б.* Неметаллические включения и усталость стали. – К.: Техника, 1976. – 126 с.
18. *Старчак В. Г.* Влияние неметаллических включений на окклюзию водорода стали: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1969. – 19 с.
19. *Bocris J. O'M., Subramanyan P. K.* Thermodynamic analysis of hydrogen in metals in the presence of an applied stress field // Acta met. – 1971. – **19**, No. 11. – P. 1205–1208.
20. *Gainer L. J., Wallwork G. R.* The effect of nonmetallic inclusions on the pitting of mild steel // Corrosion. – 1979. – **35**, No. 10. – P. 435–443.
21. *Старчак В. Г.* Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты сталей от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. – Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69 с.
22. *Старчак В. Г.* Влияние неметаллических включений на водородное охрупчивание стали // Наводороживание металлов и сплавов при нанесении металлопокрытий и борьба с водородной хрупкостью. – М.: Знание РСФСР, 1973. – С. 107–114.
23. *Старчак В. Г.* Оценка неспецифичности влияния водорода на свойства стали в ингибированных средах // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 640–642.
24. *Андрієвський Р. А., Уманський Я. С.* Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
25. *Куслицкий А. Б.* Влияние загрязненности включениями на усталость стали: Автореф. дис. ... докт. техн. наук 05.02.01. – Москва, 1980. – 28 с.
26. *Старчак В. Г.* Повышение стойкости стали в электрохимических процессах: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.17.14, 05.17.03 / КПИ. – Киев, 1989. – 37 с.
27. *Старчак В. Г.* Резервы экономии металлоресурсов. – Киев: Знания УССР, 1983. – 48 с.
28. *Качество металлопродукции из конструкционной стали* / Ю. А. Шульте, Э. И. Цивирко, А. Н. Улитенко и др. – К.: Техника, 1990. – 176 с.
29. *Лунев В. В.* Неметаллические включения и газы в литейных сплавах. – Запорожье: Запорожский гос. техн. универ., 1997. – 211 с.
30. *Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій модифікацією їх поверхні* / В. Г. Старчак, С. О. Олексієнко, К. М. Іваненко та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів – Спецвипуск № 4. – 2004. – Т. 2. – С. 853–859.
31. *Походня И. К.* Проблемы сварки высокопрочных низколегированных сталей. – В кн. Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998. – С. 31–69.
32. *Electrochemistry. The Past Thirty and the Next Thirty Years* / Ed. by H. Bloom, F. Gutmann. — NY and London Plenum Press, 1981. – 367 p.
33. *Trassati S.* Correlation of the electrochemical parameters with  $\Phi_m$  // J. Electroanal. Chem. – **138**, No. 3. – P. 449–457.
34. *Laszlo F.* Tesselated stresses // JISI. – 1975. – **152**. – P. 207.
35. *Späth W.* Mechanische Verformung und thermische Ausdehnung // Metall. – 1962. – **16**, No. 2. – S. 115.
36. *Kiessling R.* The influence of the inclusions on the properties of steel // Jernkontorets annaler. – 1969. – **153**, No. 2. – P. 79; No. 7. – P. 295.
37. *Фокин М. Н., Старосветский Д. И., Бару Р. Л., Тимонин В. А.* Отрицательный дифференц-эффект на Сг–Ni-сталях, склонных к хлоридному КР // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 251, № 5. – С. 1182–1185.
38. *Найдек В. Л.* Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования. – В кн. Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. – К.: Наук. думка, 1998. – С. 133–154.
39. *Маричев В. А.* Методологические аспекты частичного переноса заряда при адсорбции анионов // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 565–582; Т. 40, № 2. – С. 184–201.
40. *Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов* / Под ред. К. Л. Брайента, С. К. Бенерджи. – М.: Металлургия, 1988. – 551 с.

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу  
інформації — серія KB № 12060-93ТР від 04 грудня 2006 р.

**Адреса редакції:**

вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна  
Українське матеріалознавче товариство

Тел./факс: (044) 424-20-73

E-mail: [chern@ipms.kiev.ua](mailto:chern@ipms.kiev.ua), [umrs2004@ukr.net](mailto:umrs2004@ukr.net)

Web site: [www.umrs.kiev.ua](http://www.umrs.kiev.ua)

Матеріали до друку підготували

*Т. М. Ткаченко, Т. П. Пірнач*

Комп'ютерний набір

*Т. М. Ткаченко*

Художник

*І. Л. Суркова, В. В. Сьомік*

Виробник Купріянова О. О.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру  
виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції

ДК № 315 від 24.01.2001 р. 03021,

03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3

ОКTB – корп. 5, оф. 140. Тел.: (044) 502-41-23

---

Підписано до друку 31.01.2008. Формат 70 × 108/16. Друк офсетний. Ум. друк.  
арк.7,35. Обл.-вид. арк.10,29. Тираж 200 прим. Заказ 014-08.

---