

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ ПОЛЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ И СРЕДЫ**

Чл.корр. Матасов А.В., акад. Челноков В.В., Авдеенкова Т.С.

*Несмотря на большие перспективы, до недавнего времени вопрос использования наноструктурных металлов и сплавов в качестве конструкционных и функциональных материалов нового поколения оставался спорным. Только в последние годы наметился прорыв в этой области, связанный как с разработкой новых путей получения объемных материалов, так и с исследованием механизмов, приводящих к достижению в них новых свойств. Интерес, проявляемый специалистами к аморфным металлам, обусловлен еще и тем, что они значительно дешевле традиционных материалов, выполняющих ту же задачу. Основные области применения - производство электровакуумных, газоразрядных и полупроводниковых приборов космической, военной, авиационной и другой техники, производство сверх чувствительных приборов, производство металлических материалов с заданными свойствами упругости, а также, для широкого применения во всех областях промышленности. В данной статье представлены новые концепции и принципы использования наноструктурных металлов и промышленных сплавов с перспективными свойствами.*

*Ключевые слова: вопрос использования наноструктурных металлов и сплавов, материал нового поколения, объемные материалы, новые свойства, аморфные металлы, производство электровакуумных, газоразрядных и полупроводниковых приборов космической, военной, авиационной и другой техники, производство сверх чувствительных приборов, производство металлических материалов с заданными свойствами упругости, широкое применение во всех областях промышленности, перспективные свойства, физически новые конструкционные особенности, пластичность, прочность, твердость, плотность, управляемые деформации кристаллической решетки.*

Пятьдесят лет теоретических изысканий учёных всего мира в попытках объединить два подхода — подход механики на макроуровне и подход физики на микроуровне, — и создать единую науку, которая позволила бы объяснять и прогнозировать свойства материалов в зависимости от способов и условий их получения, производить материалы с заданными свойствами. Фундаментальным вкладом в решении этих задач является разработка российских ученых из Томского политехнического университета под руководством российского академика В.Е. Панина, которые первыми создали и развили концепцию структурных уровней деформации и разработали теорию, позволяющую учитывать существование иерархии взаимосвязанных разномасштабных промежуточных уровней деформации внутри твёрдого тела. Особенности этой иерархической самоорганизации определяют поведение твёрдых тел в различных полях внешних воздействий.

Проведенное Б.М. Ровинским исследование показало, что в результате возникающих в решетке дефектов в виде дырок или узлов, не занятых атомами, и в виде дислоцированных атомов, внедренных в междоузлия, электрон-

ная плотность в решетке деформированного металла в межузловом пространстве выше, чем в недеформированном металле [1]. Повышение электронной плотности в межузловом пространстве, означает некоторое ослабление характера металлической связи и, по предложению Б.М. Ровинского, обуславливает изменение физических и химических свойств металла. Повышение прочности металлов и сплавов может быть достигнуто двумя путями:

1) получением металлов со строением близким к идеальному строению кристаллической решетки, т. е. металлов, в которых совсем или почти отсутствуют дефекты кристаллического строения;

2) либо, наоборот, увеличением числа структурных несовершенств, препятствующих движению дислокации.

Второй путь позволяет также произвести значительные изменения и других свойств металлов: пластичности, электро-химических, электромагнитных, теплофизических и других. Современное развитие промышленности в различных областях требует широчайший ассортимент (уже сотни тысяч) металлических материалов со свойствами в очень узком диапазоне значений, поэтому важным направлением среди научно-технологических задач перспективного развития металлургии и металловедческих теоретических основ является разработка теоретической базы и технологий для получения объемных металлических материалов с заданными и специфическими свойствами в промышленном масштабе.

Основными направлениями исследований в данной сфере являются:

а) получение металлических материалов с заданными и специфическими электрохимическими свойствами. Основные области применения:

- электролизные производства;
- гальванические производства;
- электрохимические методы анализа;
- аккумуляторные производства и электрохимическая энергетика;

б) получение металлических материалов с заданными и специфическими электромагнитными свойствами. Основные области применения:

- изготовление магнитопроводов;
- изготовление специальных кабелей и элементов для энерго-распределительных сетей;
- изготовление магнитных экранов специальной радиосвязи и радиолокации для структур авиации и космоса;
- электромагнитные ускорители частиц;

в) получение металлических материалов с заданным коэффициентом термического расширения. Основные области применения:

- производство электровакуумных, газоразрядных и полупроводниковых приборов космической, военной, авиационной и другой техники;
- производство сверх чувствительных приборов;

г) производство металлических материалов с заданными свойствами упругости. Основные области применения:

- специальные пружины;
- сверхточные упруго чувствительные приборы (автоматизация и управление);
- д) получение металлов со сверхвысокими (сверхнизкими) специфическими значениями их характеристик (пластичности, плотности, твердости, прочности, химической стойкости, электропроводности, электрохимического потенциала, магнитных и других свойств).
- е) получение металлических структур с комбинированными свойствами.

Важными и наиболее актуальными направлениями по созданию перспективных металлических материалов для практического применения в настоящий момент являются:

- получение наноструктурированных сплавов и других металлических материалов;
- получение аморфных металлов (металлического стекла);
- получение биметаллов без дефектов на границе соединения и изменения исходных свойств компонентов;
- получение сверхчистых металлов;
- развитие высокоэффективной вторичной переработки металлического лома

Специалисты Института проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН разработали методы получения объёмных и листовых материалов с однородной наноструктурой [2]. Также они продемонстрировали, что с этими материалами упрощается производство полых конструкций, в том числе лопаток для вентиляторов авиадвигателей.

Специалисты ИПСМ РАН и ОАО «Авиадвигатель» создали опытные образцы облегчённой лопатки вентилятора турбореактивного авиадвигателя.

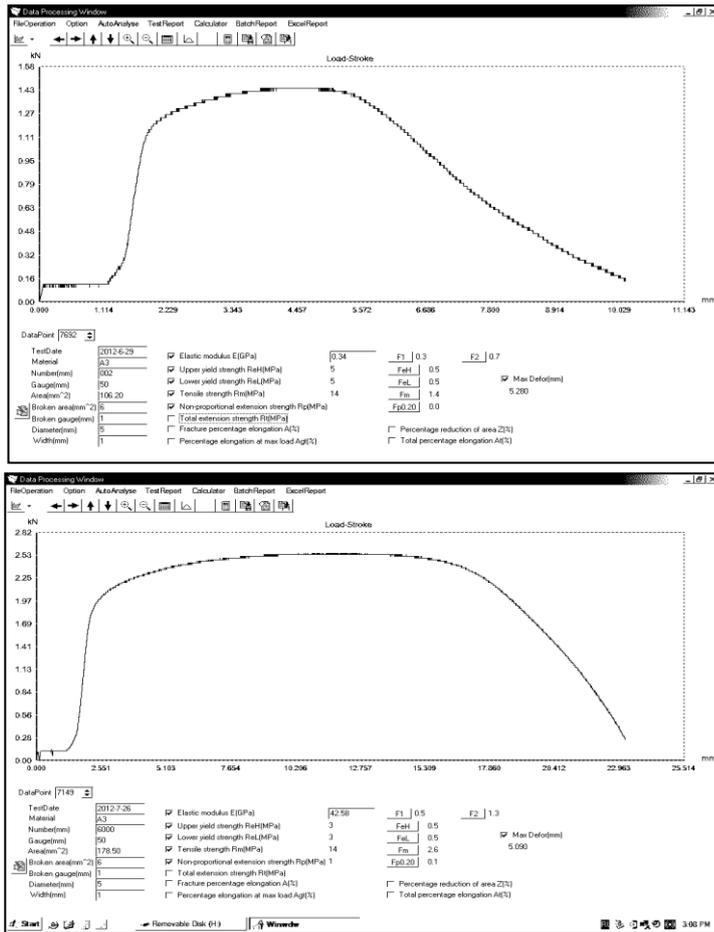
По мнению учёных, наноструктурированные металлы и сплавы, полученные методом всесторонней изотермическойковки, можно использовать и в других отраслях промышленности, например, в строительстве. Возможно получение полуфабрикатов значительных размеров, кроме того, метод можно легко адаптировать к имеющемуся на заводах прессовому оборудованию. Дело остаётся лишь за заказчиками.

И в нашей лаборатории была разработана новая технология и опытная установка для получения таких объёмных наноструктурированных металлических материалов при кристаллизации в поле нестационарных центробежной силы и среды (сокращенно: технологии НЦСС), которая отличается от всех других методов литья и отверждения металла при центрифугировании его массы. Основные принципы описания таких процессов, протекающих в различных условиях внешних воздействий, сформулированы на базе физической мезо-механики в концепции образования структурных уровней деформируемого твердого тела.

В разработанной установке, как и по технологии центробежного литья на твердеющий металл воздействуют и центробежная сила, и сила тяжести, и

градиенты тепловых полей. Важное отличие от центробежного литья здесь состоит в том, что центрифугирование металла происходит не в контейнере-тигле, а расплавленный металл (в опытной установке массой до пятисот килограмм) специальным распределительным устройством подается на внутреннюю рабочую поверхность вращающегося цилиндра аппарата, уравновешенного специальными демпферами стабилизации. Важно, также, что специально организованные условия среды в рабочей зоне аппарата позволяют вначале металлу находиться значительное и заданное время находиться в расплавленном не отвердевшем состоянии. Скорость вращения цилиндра третьего порядка и более 3000 оборотов в минуту. Режим центрифугирования не стационарный, что является важнейшим дополнительным фактором значительных структурных преобразований в металле за счет энергии от работы инерционных сил возникающих внутри объема металла. Достижимые коэффициенты перегрузок на порядок выше чем возможности аппаратов центробежного литья с той же производительностью. Также можно сказать относительно известных конструкций аппаратов с аналогичным, как и в технологии НЦСС принципом распределения металла в центрифуге при его отвердении, так как конструктивно они или на порядок меньшего размера и не способны центрифугировать такие же значительные массы металла, или не достигают таких же скоростей вращения цилиндра центрифуги при той же производительности. Поэтому, все эти конструкции не позволяют достичь порядок значений объемных перегрузок, достигаемый по предлагаемым нами технологии и в конструкции аппарата, а, следовательно, не смогут достичь такой же степени структурирования металлов и изменения их важных свойств. Кроме того, одновременно с подаваемым металлом в рабочую зону аппарата подается горячий газовый агент, который создает условия среды в рабочей зоне аппарата и соприкасается с металлом, распределенным на значительной площади внутренней поверхности вращающегося цилиндра. Поэтому, поверхность и интенсивность теплопередачи в аппарате по технологии НЦСС на порядок выше, чем в любых известных модификациях аппаратов центробежного литья. Управляемые в процессе работы установки: скоростной режим центрифуги, температура газового агента и другие параметры, влияющие на процесс отвердевания металла в аппарате, позволяют избежать шокирование металла, устранить неравномерности структуры, и в общем, можно сказать, металлические материалы с заданными свойствами, в том числе, как было установлено в результате испытаний и исследований, при этом соединять металлы в уникальные биметаллы с бездефектной границей раздела фаз или соединять металлы в сплавы или гомогенные квази-сплавы, состоящие из не растворимых компонентов и компонентов, в пропорциях за типичной границей взаимной растворимости, что значительно расширяет диапазон возможностей по совершенствованию свойств металлических материалов, очищать металлы от примесей и получать сверхчистые металлы, значительно повышать и сочетать свойства: прочность, твердость, пластичность, вязкость, долговечность,

износостойкость, коррозионную стойкость, изменять и сочетать другие свойства.



- Испытания эталонного образца**
- Предел упругости увеличился на **57%**
  - Относительное удлинение (пластичность), увеличение в **2,27** раза;
  - Предел прочности при растяжении, увеличение более **83%**;
  - Область пластической деформации: увеличение в **2-3** раза
- Сравнение зависимостей показывает:** Значительно увеличивается предел упругого состояния, но при этом в несколько раз увеличивается область пластической деформации и пластичность при весьма значительном увеличении прочности.

**Испытания образца после структурного преобразования по технологии НЦС**

**Рисунок 1. Исследования растяжения P<sub>b</sub> (испытания проведены на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева)**

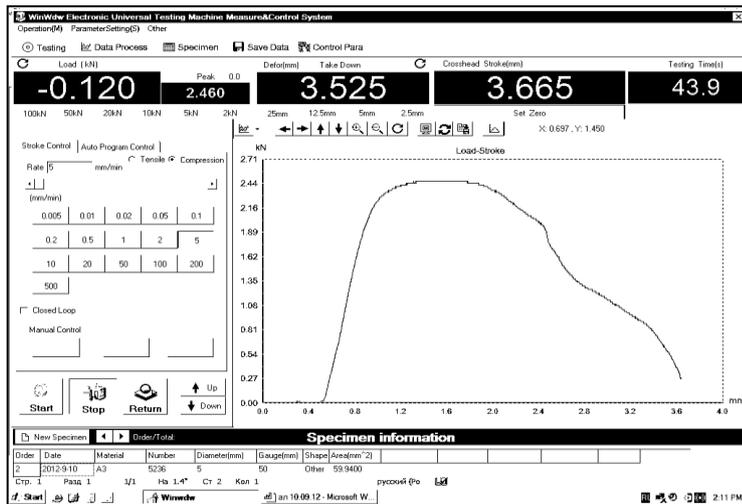
Актуальные задачи которые решает наша технология:

- разработка технологических решений получения наноструктурированных образцов металлов и неспецифичных сплавов с различными сочетаниями свойств сверх прочности, сверх пластичности, сверх вязкости, пониженной плотности, износостойкости, демпфер-способности, коррозионной стойкости, теплостойкости, жаропрочности и высокой теплопроводности;
- разработка испытательного комплекса для проведения для получения массивных образцов объемных наноструктурированных металлических материалов с высокой степенью совершенства конструкционных и других свойств, с заданными характеристиками и сверх низкой способностью к релаксации в исходное до структурирования состояние, полученных при кристаллизации в условиях нестационарных сверх перегрузок в поле центробежных сил;

- исследования и разработка экспериментально-теоретической базы процессов получения массивных образцов объемных наноструктурированных металлических материалов с высокой степенью совершенства свойств, с заданными характеристиками и полученных при кристаллизации в условиях нестационарных сверх перегрузок в поле центробежных сил;

- получение массивных образцов объемных наноструктурированных металлических материалов с высокой степенью совершенства заданных уникальных свойств для использования, после дальнейшей переработки, в готовые изделия для авиакосмической и военно-специальных машиностроительных отраслей.

### Испытания эталонного образца

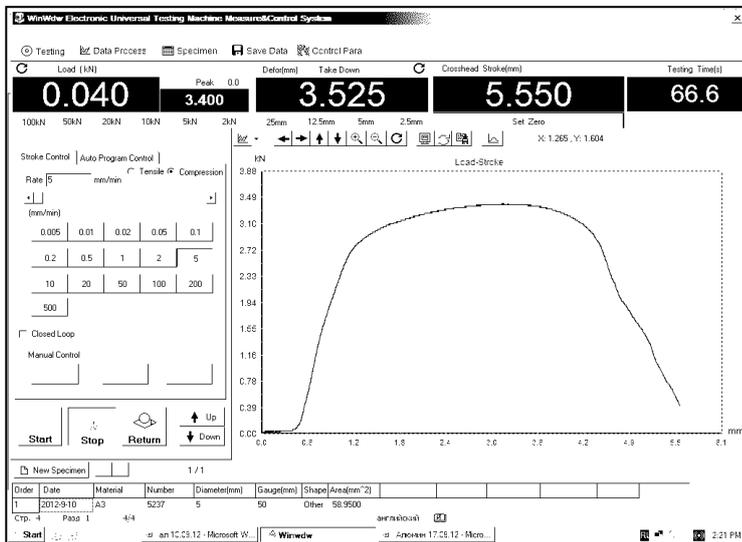


← Предел прочности при растяжении, увеличение на **30%**:

- Относительное удлинение: увеличение на **87%**

Область пластической деформации: увеличение в **2-3** раза

Сравнение зависимостей показывает: Увеличивается область текучести, пропорционально возрастает прочность при увеличении пластичности.



### Испытания образца после структурного преобразования по технологии НЦСС

**Рисунок 2. Исследования растяжения Al (испытания проведены на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева)**

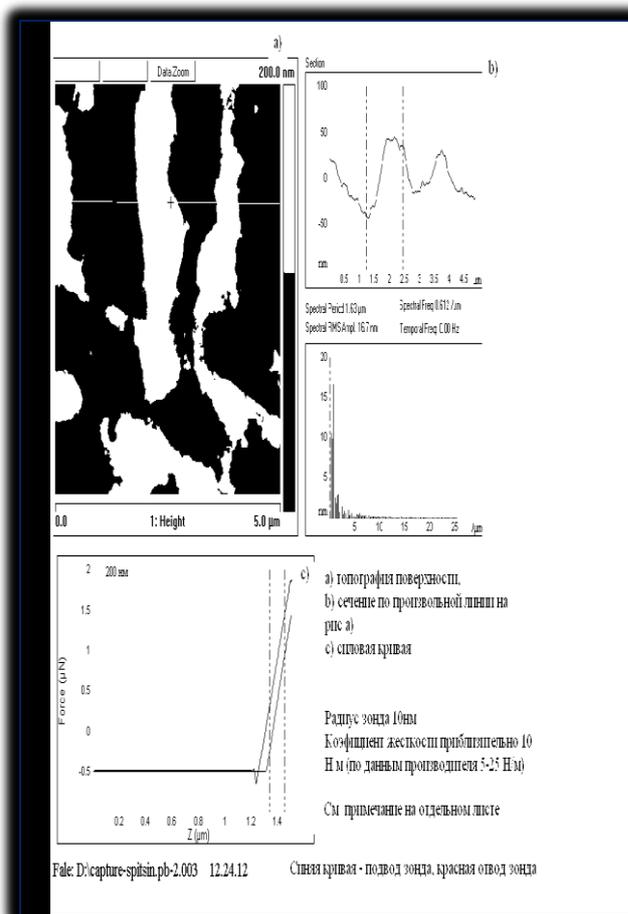
Изменение температурного режима металла и агента, режима подачи массы металла, расхода агента, скоростного режима центрифуги, а также других параметров позволяет направленно формировать свойства материалов.

1. Формируются физически новые конструкционные особенности:

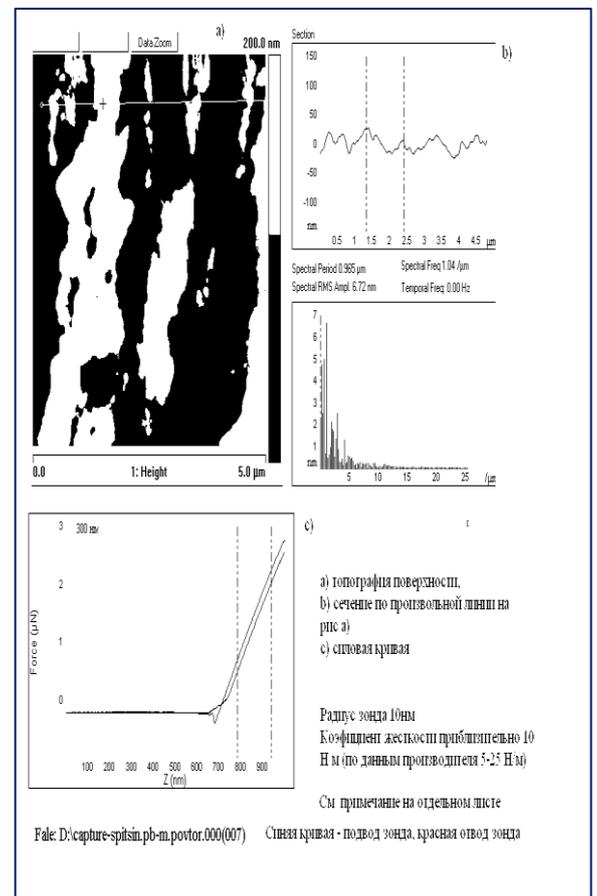
- пластичность
- прочность
- твердость
- плотность

2. Происходят управляемые деформации кристаллической решетки:

- растворимость компонентов сплавов, электро и теплопроводимость
- теплостойкость
- электрохимический потенциал, коррозионная стойкость
- химические свойства



Эталон



Реструктурированный образец

Показатель твердости Рв увеличен в 2 раза

**Рисунок 3. Исследования Рв на твердость. Условия для эталонного образца 5,45 МПа, условия для реконструированного образца 11, 17 МПа; установка INSTRON, скорость деформации 0,05% об/мин**

Наблюдательный совет ГК "Российская корпорация нанотехнологий" (Роснано) одобрил участие корпорации в проекте по созданию серийного производства электрохимических станков для прецизионного изготовления деталей из наноструктурированных материалов и нанометрического структурирования поверхности, сообщает пресс-служба Роснано [3].

Общая сумма инвестиций со стороны Роснано составит 154 млн. руб. Денежные средства будут предоставлены в виде вклада в уставный капитал и займа траншами в зависимости от достигнутых проектной компанией результатов. Как пояснили РБК в пресс-службе Роснано, общий бюджет проекта по созданию производства станков для прецизионного изготовления деталей не разглашается предположительно до официального подписания сделки.

Значительная доля потерь электроэнергии при ее передаче приходится на трансформаторы. Новые материалы для производства сердечников трансформаторов, созданные на основе аморфных сплавов, позволяют сократить эти потери вдвое. Разработаны аморфные сплавы, обладающие необходимыми магнитными свойствами, но плохо проводящие электрический ток, поэтому в сердечнике трансформатора, изготовленного из такого сплава, не возникают вихревые токи, поглощающие энергию.

Интерес, проявляемый специалистами к аморфным металлам, обусловлен еще и тем, что они значительно дешевле традиционных материалов, выполняющих ту же задачу (если такие материалы вообще существуют). Наиболее интенсивно аморфные металлы исследуют в США, Японии, Германии и Великобритании, а в последние 20 лет их начали изучать во всех промышленных странах мира.

В начале 1981 года в США введен в эксплуатацию завод по изготовлению лент из аморфных металлов с объемом производства около 2000 тонн в год. Сейчас таких предприятий много. Интерес к аморфным металлам растет (табл.1). Число публикаций о них перевалило за несколько тысяч в год и продолжает расти. На повестке дня стоит задача разработки дешевых промышленных технологий.

Успехи в области рафинирования металлов тесно связаны с проблемой оценки степени чистоты. Методы количественного определения примесей в высокочистых металлах должны обладать высокой чувствительностью ( $<10^{-7}$  –  $10^{-8}$  %), универсальностью по отношению к роду примесей, экспрессностью и достаточной экономичностью [4]. Поскольку ни один из известных в настоящее время методов анализа не удовлетворяет всем указанным требованиям, на практике обычно применяется несколько методов, дополняющих друг друга. Другой пример: производство сверхчистого хрома.

Ежегодно в мире производится около 30 тыс. т хрома, из которых на долю электролитического металла приходится не более 17-25%. Однако небольшие объемы производства компенсируются высокой стоимостью этого материала, поскольку электролитический хром высокой чистоты – один из важнейших металлов в электронной промышленности.

## Основные области применения аморфных металлов

Свойство	Применение	
<p>Высокая прочность, высокая вязкость</p> <p>Высокая коррозионная стойкость</p> <p>Высокая магнитная индукция насыщения, низкие потери</p> <p>Высокая магнитная проницаемость, низкая коэрцитивная сила</p> <p>Постоянство модулей упругости и температурного коэффициента линейного расширения как высокого так и низкого значения</p>	<p>Броневые металлические материалы, проволока, армирующие материалы, пружины, режущий инструмент</p> <p>Электродные материалы, фильтры для работы в растворах кислот, морской воде, сточных водах, судостроение, широкая область машиностроения</p> <p>Сердечники трансформаторов, преобразователи, дроссели</p> <p>Магнитные головки и экраны, магнетометры, сигнальные устройства</p> <p>Инварные и элинварные материалы для сверхчувствительных приборов и систем управления (космическая, авиационная, военная и др. отрасли)</p>	<p>По прогнозам английской Trans World к 2018 году сегмент рынка продаж распределительных трансформаторов на глобальном рынке достигнет 20 млрд долл США, причем по их оценке отрасль ожидает переход на трансформаторные станции на базе аморфных металлов.</p> <p>Ведущие игроки: ABB, Creaves, DAINTN Corp, Emerson Industrial Automation, Eaton, GE Company, Hommond Power Solutions</p>

Первыми технологии производства сверхчистого хрома разработали ученые Советского Союза, но сейчас их разработки широко используются британскими и американскими компаниями, занимающими главенствующее положение на мировом рынке.

Физико-химические характеристики хрома – его твердость, чрезвычайно высокая износостойкость, стойкость к щелочной коррозии и высоким температурам – делают его идеальным покрытием для деталей электронной аппаратуры

Многослойные покрытия из сверхчистых металлов – золота, платины и хрома – дают возможность расширять объем памяти микросхем; тонкие пленки из хрома наносят на жесткие диски компьютеров, индикаторные панели телевизоров и жидкокристаллические дисплеи. В связи с этим сектору высоких технологий постоянно требуются новые сплавы и их комбинации, которые можно было бы использовать как защитные покрытия микронной толщины.

Как правило, их наносят методом ионного напыления: после соударения с мишенью выбиваемые лазером высокоэнергетичные частицы осаждаются на деталях в виде тонкого слоя хромового порошка. В зависимости от

типа подлежащих покрытию изделий предусматривают мишени специальных размеров и форм. С этой целью применяются технологии горячего или холодного изостатического прессования, а также плавления или штамповки порошкового металла. Например, мишени среднего размера предназначены для нанесения покрытий на индикаторные панели, а более крупные используются в производстве специальных стекол. Мишени высокой чистоты приобретают производители деталей для электронной промышленности; с их помощью на детали наносятся плоские покрытия заданной толщины из хрома или хромовых сплавов. В этом процессе образуется значительное количество отходов (как правило, более 60%), которые впоследствии используются в менее ответственных процессах.

Одно из применений хрома средней степени чистоты связано с производством стекла. Покрытия из хрома или его сплавов придают стеклу теплоизолирующие свойства и устраняют блики. Такие стекла применяют в архитектуре, в автомобильных зеркалах заднего обзора и в ювелирной промышленности; это сравнительно новые сферы использования, где не требуется хром такой высокой чистоты, как, например, в электронике.

Более низкие категории хрома, в частности – алюмотермический металл, используют в производстве никелевых, кобальтовых и медных сплавов, а также базовых сплавов на основе алюминия. Этот материал пригоден везде, где требуется стойкость по отношению к щелочной коррозии, например, в установках для турбонаддува и распределительных устройствах (за исключением авиационных назначений). Кроме того, алюмотермический хром применяется как сырье для производства порошков, используемых в виде расходных материалов при сварке [5].

Спрос на специализированные стекла в архитектуре год от года растет. Будут появляться новые географические рынки, а по мере распространения технологии ионного напыления на другие сферы применения будет расширяться и потребление хромовых мишеней, производство которых сосредоточено в Японии, Германии и США. Кроме того, во втором квартале 2002 года можно ожидать восстановления спроса на жидкокристаллические дисплеи. Соответственно, отраслю будут востребованы все большие объемы электролитического хрома высокой чистоты.

Свинец относится к числу металлов, которые многократно включаются в сферу материального производства, так как относительно мало теряются в процессе промышленного использования. Большая часть потребности в свинце в индустриально развитых странах и, в первую очередь, в тех из них, где его природные источники ограничены, удовлетворяется за счёт переработки лома автомобильных аккумуляторных батарей, на изготовление которых расходуется от 30 до 87% потребляемого в этих странах металлического свинца (табл.2) [6].

**Структура потребления свинца в промышленно развитых странах, %**

Производство продукции	США	Велико британия	Япония	Франция	Италия	Германия
Аккумуляторные батареи	87	30	74	71	70	68
Кабели	>11	3	2	5	1	1
Сплавы	>11	11	2	1	1	2
Трубы и пластины	22	30	11	-	4	-
Химические соединения	>1	15	9	7	9	14
Боеприпасы	4	2	-	9	9	-
Прочее	44	9	2	7	6	15

Несмотря на расширяющееся производство никель-марганцевых, никель-кадмиевых и других источников тока, выпуск свинцово-кислотных аккумуляторов из года в год увеличивают не только транснациональные компании США – мирового лидера по их производству и продажам, но и компании других стран, включая страны СНГ и Балтии. К 2010 г., по оценке аналитиков, мировой рынок аккумуляторов вырастет по сравнению с началом тысячелетия примерно на 7-10%, в связи с чем, естественно, увеличится и количество подлежащих утилизации аккумуляторных батарей.

В России дефицит свинца, в том числе для производства аккумуляторных батарей, имеет многолетнюю историю, но наиболее остро проблема обеспечения автомобилестроителей металлом встала в начале 1990-х годов в связи с резким сокращением его производства в Казахстане, который был традиционным поставщиком рафинированного свинца на предприятия России [6]. В этот период потребность в свинце только аккумуляторных заводов России составляла около 190 тыс.т в год, а производство в стране составляло чуть более 31 тыс.т. При этом производство свинца из свинцового лома находилось на уровне всего 8 тыс.т в год.

Для снижения остроты проблемы планировалось построить завод по переработке накопившегося аккумуляторного лома и производству вторичного свинца мощностью 26 тыс.т в год в Приморье и ещё один, мощностью 30 тыс.т в год – в Красноярске. Однако эти планы не были осуществлены, и проблема осталась актуальной до настоящего времени.

Главные причины, обуславливающие необходимость поиска оптимальной структуры переработки [7]:

- снижение затрат на единицу продукции;
- отходы и лом радиоэлектронной и электротехнической продукции являются богатым источником благородных и цветных металлов;
- сокращение инвестиций в геологоразведочную отрасль страны привело к истощению разведанных ранее запасов;

— произошло огромное высвобождение военной техники, что повлекло резкое увеличение отходов и лома этой техники;

— во вторичном сырье содержание драгоценных металлов, которые ликвидны на мировом рынке, существенно выше, чем в природном сырье.

Под структурой переработки понимают выгодное сочетание передовой технологии, сырья, низкой себестоимости полученного золота.

По вещественному составу электронный лом относится к классу неоднородного полиметаллического сырья, в составе которого присутствуют: золото, платина, серебро, родий, рутений, никель, медь, кобальт, титан, олово, алюминий, цинк, свинец и др. Наряду с этим в ломе и отходах электротехники содержатся включения алюминия, железа, меди, неметаллические составляющие (резина, стекло, керамика, пластик и т.д.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ровинский Б.М. Влияние термомеханической обработки на релаксационную стойкость сталей и сплавов. Известия ОТН АН СССР. – 1954. – №2. – С. 67;
2. NanoWeek. 18 - 31 мая 2010 г, No. 109
3. Создание серийного производства электрохимических станков для прецизионного изготовления деталей из наноструктурированных материалов и нанометрического структурирования поверхности [Электронный ресурс]. URL <http://www.rusnanonet.ru>. Дата обращения 15.02.2019.
4. Копецкий Ч. В. - Структура и свойства тугоплавких металлов. - М.: Металлургия, 1974. - 206 с;
5. World Metal Statistics Yearbook 2006 / World Bureau of Metal Statistics. Ware, 2006;
6. Министерство транспорта Московской области. Содержание проблемы и обоснование необходимости ее решения программными методами. [Электронный ресурс]. URL <http://www.mintransmo.ru>. Дата обращения 10.02.2019.
7. Проблемы металловедения и физики металлов (ЦНИИЧМ). – М.: Металлургиздат, 1955. – вып. IV. – 412с;

*Матасов Алексей Вячеславович, К.т.н., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, mats@mustr.ru*

*Челноков Виталий Вячеславович, Д.т.н, Профессор кафедры логистики и экономической информатики Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, chelnokov@mustr.ru*

*Авдеенкова Татьяна Сергеевна, студентка Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, avdeenkovats@mail.ru*