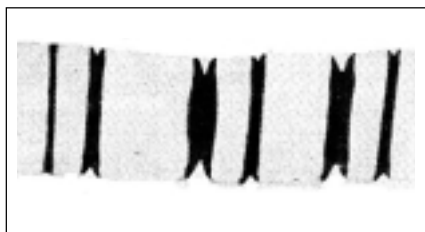


**ЧАСТИЦЫ  
КОРУНДА**  
(100–300 нм, зеленый  
цвет) в наноструктуриро-  
ванном покрытии из алю-  
миниевого сплава.

с. 49



**МИКРО-  
ФОТОГРАФИЯ**  
**СРЕЗОВ** пленок ПА-6,  
подвергнутых крейзингу  
в жидкой среде. Классический  
крейзинг

с. 59

УДК 541.18.046.8

## Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов

И. В. Горынин

ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, г. С.-Петербург, ул. Шпалерная, 49

Поступила в редакцию 31.01.2007

Принята в печать 21.03.2007

Создание конструкционных наноматериалов на сегодняшний день является одной из наиболее востребованной, но в то же время наименее изученной областью нанотехнологий. Успешная реализация первоочередных задач по этому направлению требует проведения комплексных исследований по широкому спектру нанотехнологий, находящихся в настоящее время на разных периодах освоения.

Во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в настоящее время проводятся исследования по следующим основным направлениям исследований и разработок в области нанотехнологий конструкционных материалов:

- разработки конструкционных наноматериалов, включающих в себя создание объемных наноструктур конструкционных материалов и нанокомпозитов;
- инжиниринг наноструктурированной поверхности;
- фрагментация структуры методами интенсивной пластической деформации и воздействия физических полей;
- разработка способов получения исходных наноматериалов в виде порошков, нанопроводов и аморфных лент.

В этих направлениях, на основании имеющегося в институте научно-технического задела, уже получены реальные практические результаты, и прежде всего — для решения проблем машиностроения, морской техники, ТЭК, водородной и альтернативной энергетики, электромагнитной экологии.

Однако успешное решение всего комплекса научных, технических и технологических задач по развитию в России индустрии конструкционных наноматериалов может быть реализовано только за счет создания соответствующей государственной инфраструктуры и определения головной организации по этому приоритетному направлению, способной консолидировать усилия ведущих материаловедческих организаций страны.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий, связанных с исследованием, созданием и использованием наноматериалов, в ближайшие годы приведет к кардинальным изменениям во многих сферах человеческой деятельности — в электронике, информатике, материаловедении, энергетике, машиностроении, биологии, медицине, сельском хозяйстве, экологии.

Нанотехнологии рассматриваются ведущими странами как рычаг для приобретения мирового экономического, финансового, политического и военного господства. Развивающиеся страны рассматривают государственную поддержку развития нанотехнологии как наиболее эффективный способ подъема своего промышленного производства и вхождения в мировой рынок с конкурентной продукцией широкого применения.

Объектом исследований в этих странах является широкий круг наноматериалов конструкционного и функционального классов, наноматериалов электронной техники, биотехнологии и медицины и т.д. (табл. 1).

Решение комплексных задач по созданию производства наноматериалов конструкционного и функционального назначения в РФ реализуется в основном в рамках ФЦП «Исследования и разработки по при-

оритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 годы», целью которой является консолидация и концентрация ресурсов на перспективных направлениях в области наноматериалов, критически важных для технологической и экономической безопасности РФ.

Одним из таких важнейших направлений является разработка конструктивных наноматериалов.

Материаловедение конструктивных наноматериалов и наносистем представляет собой комплекс научно-технических проблем, решение которых должно быть направлено не только на изучение масштабного фактора (уменьшение величины частиц, элементов или структур), но и на исследование принципиально новых явлений, присущих наномасштабу.

Создание конструктивных наноматериалов находится на начальной стадии развития полезных для практики направлений исследований и разработок и требует использования широкого спектра новых нанотехнологий (табл. 2).

Такой подход характерен для большинства исследований, проводимых по наноматериалам в рамках федеральных программ ведущих зарубежных стран. Например, в обширной программе Structural Material and Devices, посвященной конструктивным материалам и устройствам (DARPA Budget, 2003), предлагается целый ряд НИОКР по 16-ти технологиям синтеза, производства и обработки порошковых наноматериалов, пленок, покрытий, нанокомпозитов и объемно-наноструктурированных материалов конструктивного назначения [1].

Комплекс научно-технических проблем конструктивных нанокомпозитов, решаемых во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», включает в себя:

Создание исходных материалов конструктивного назначения в виде порошков, нановолокон, нанопроводов и аморфных лент методами:

**ТАБЛИЦА 1** | Приоритетные направления развития наноматериалов за рубежом

США	Япония	Страны ЕС (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• нанокатализаторы;</li> <li>• тонкая конструкционная керамика;</li> <li>• высокопрочные сплавы;</li> <li>• магнитные наноматериалы;</li> <li>• материалы с особыми электрофизическими свойствами (сверхпроводники, резистивные, сенсоры);</li> <li>• наноструктурированные покрытия;</li> <li>• углеродные наноматериалы</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• конструкционная тонкая керамика;</li> <li>• нанокомпозиты;</li> <li>• углеродные наноматериалы;</li> <li>• магнитные наноматериалы</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• нанокатализаторы;</li> <li>• полимерные и металлополимерные нанокомпозиты;</li> <li>• жаропрочные сплавы;</li> <li>• сплавы сверхбыстрого затвердевания</li> </ul>

- газофазного- и механосинтеза;
- плазмохимического синтеза;
- управляемой кристаллизации из аморфного состояния;
- осаждения из коллоидных растворов.

Формирование объемных наноструктур конструктивных материалов и нанокомпозитов посредством:

- направленного термического воздействия (термообработки) для создания в объеме стали (сплава) наноструктурных образований (выделений);
  - создания металломатричных, полимероматричных и металлополимероматричных нанокомпозитов;
  - использования высокоэнергетических технологий модифицирования расплава и твердофазного перфорирования;
  - компактирования нанопорошков.
- Инжиниринг наноструктурированной поверхности:
- нанесение наноструктурированных покрытий;
  - активация поверхности;
  - модификация поверхности.

Создание конструктивных наноматериалов за счет фрагментации структуры методами интенсивной пластической деформации и воздействия физических полей (ультразвук, наведенные сильные электромагнитные поля, импульс-

ное электрофизическое воздействие, взрывное формование).

Решение таких сложных проблем современного материаловедения требует проведения большого цикла фундаментальных и прикладных исследований как по развитию важнейших наукоемких нанотехнологий, так и по созданию диагностической базы. Реализация этих задач базируется на реальном научно-техническом заделе, имеющемся во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей».

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МАТЕРИАЛОВЕДЕЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС**

Требования к создаваемым институтом материалам для морской техники, атомной и тепловой энергетики, машиностроения определяются спецификой их использования в экстремальных условиях эксплуатации. Наличие коррозионных сред, высокие удельные нагрузки, цикличность нагружения, широкий диапазон температур и целый ряд других условий обуславливают поиск новых металлических и неметаллических материалов, высокопрочных, пластичных и коррозионно-стойких [2].

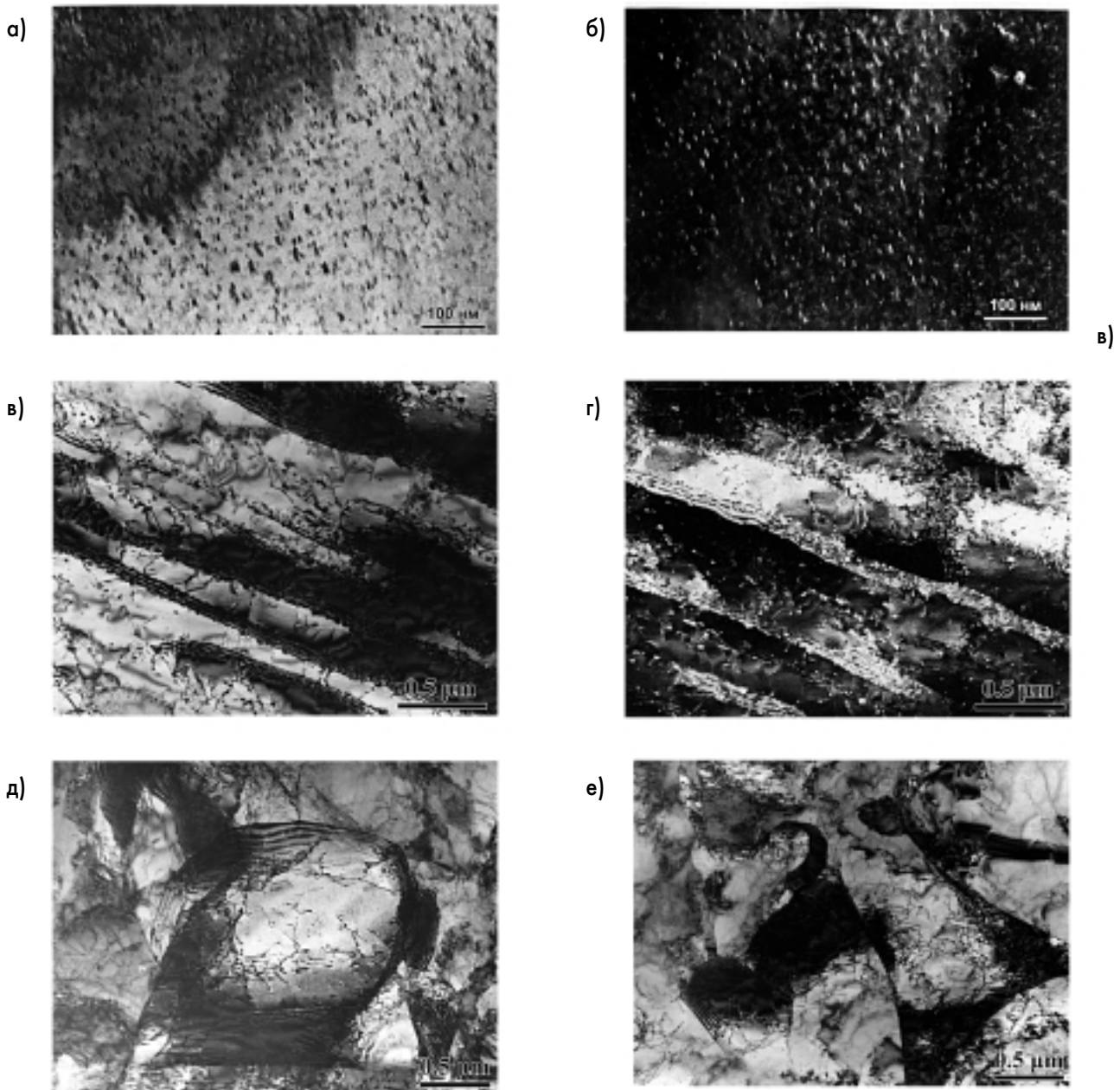
Для проведения всесторонних исследований в институте создан экспериментальный материал-

**ТАБЛИЦА 2** | Новые нанотехнологии, осваиваемые в ЦНИИ КМ «Прометей» для создания конструкционных наноматериалов

№	Название технологий	Период освоения технологий				
		2006	2007	2008	2009	2010-2011
1.	Газофазный синтез	■	■	■	■	■
2.	Термическое разложение и восстановление	■	■	■	■	■
3.	Механосинтез	■	■	■	■	■
4.	Плазмохимический синтез	■	■	■	■	■
5.	Управляемая кристаллизация из аморфного состояния	■	■	■	■	■
6.	Интенсивная пластическая деформация	■	■	■	■	■
7.	Высокоскоростная закалка из жидкой фазы	■	■	■	■	■
8.	Компактирование нанопорошков	■	■	■	■	■
9.	Активация и наноструктурирование поверхности		■	■	■	■
10.	Эпитаксия тонких пленок		■	■	■	■
11.	Осаждение из коллоидных растворов		■	■	■	■
12.	Ионная имплантация		■	■	■	■
13.	Детонационный синтез и электровзрыв		■	■	■	■
14.	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез		■	■	■	■

■	Имеется научно-технологический задел
■	Требуется модернизация оборудования
■	Требуется приобретение нового оборудования
■	Разработка технологии в рамках НИР
■	Освоение технологии в рамках ОКР
■	Освоение производства конкурентоспособных изделий

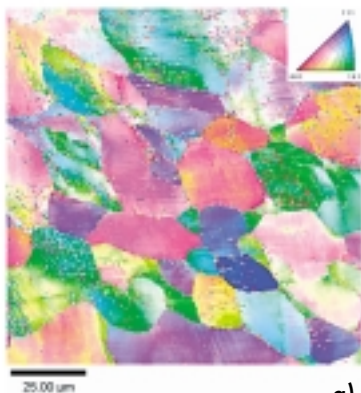


**РИСУНОК 1** | Формирование высокопрочных ультрадисперсных и наноструктурных состояний в коррозионно-стойкой высокоазотистой аустенитной стали базовой композиции 04X20H6Г11М2АФБ при термической и термомеханической обработке [1]: а, б — образование наноразмерных выделений нитридной фазы после горячей прокатки, отжига при 1050 °С и длительной выдержки при 700 °С; (б — темнопольное изображение наночастиц в рефлексе  $g = (111)_{VN}$ ); в, г — формирование декорированных нанофазными выделениями малоугловых дислокационных границ после горячей прокатки и отжига при 1050 °С; д, е — формирование ультрадисперсных фрагментированных структур после интенсивной горячей деформации и закалки с прокатного нагрева.

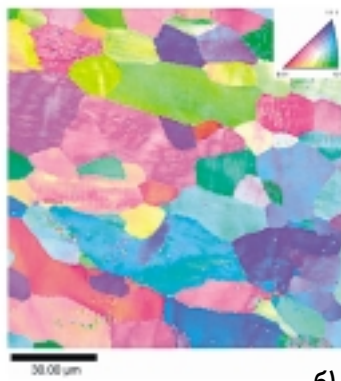
ведческий комплекс. Основу комплекса составляет оборудование для структурных исследований металлических и неметаллических материалов, включающее растровые и просвечивающие электронные микроскопы, микроанализаторы, рентгеновские дифрактометры, приборы для оптической и

атомно-силовой микроскопии, Оже-спектроскопии, обеспечивающие изучение внутреннего строения материалов при разработке и производстве сталей и при создании технологий получения аморфных, нанокристаллических и сверхмелкозернистых объемных материалов и покрытий.

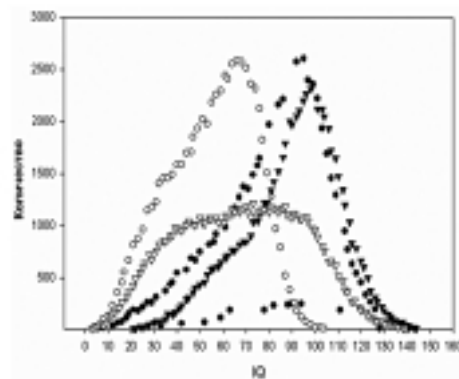
Институт располагает просвечивающими электронными микроскопами Philips EM-400T и JEM-200CX, позволяющими получать светлопольные и темнопольные изображения с увеличением до 300 000 крат и, следовательно, выявлять все возможные типы нано-, микро- и мезоструктурных элементов, а также



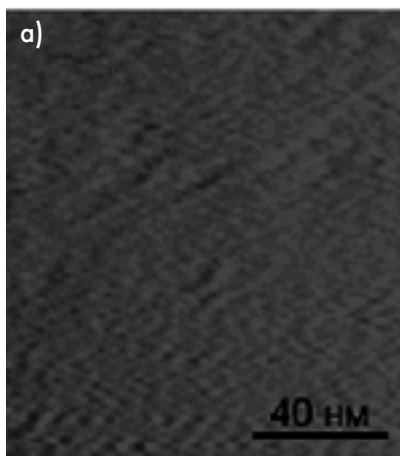
а)



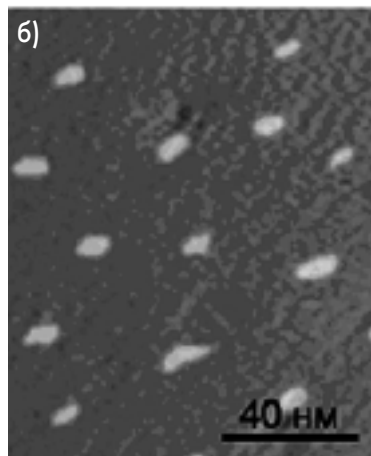
б)



**РИСУНОК 2** | Карты распределения локальных ориентировок в низкоуглеродистой стали после монотонного нагружения простым сдвигом до 60 % (а) и сложного нагружения по схеме Баушингера до степени деформации 30% в прямом направлении и 30% в обратном направлении (б); график распределения коэффициента качества изображений дифракционных картин IQ (в) для различных схем нагружения ( ● — простой сдвиг 30%, ○ — простой сдвиг 60%, ▼ — нагружение по схеме Баушингера 30–30%, ▽ — нагружение по схеме Баушингера 30–60%).



а)



б)

**РИСУНОК 3** | Рельеф поверхности образца аморфной ленты — а) и тот же участок в режиме картографирования упругих модулей — б).

получать количественную информацию об их форме, размерах и характере распределения по размерам. Сочетание в одном приборе возможностей микроскопа высокого разрешения, тонкого дифракционного прибора и локального анализатора элементного состава обеспечивает однозначную идентификацию различных фаз и дефектов кристаллического строения.

В лаборатории электронной микроскопии освоены практически все известные в мировой практике методы количественного анализа и кристаллографической аттестации структур деформации [3]. Разработанный в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» метод одиночных рефлексов (ОР) специально создан для изучения дисперсных структур реальных конструкционных материалов. Метод обеспечивает определение локальных ориентировок и разориентировок кристаллографических направлений с точностью не хуже  $0,3^\circ$  и позволяет проводить полную кристаллографическую аттестацию субкристаллических и нанокристаллических объектов [4].

В качестве примера на *рис. 1* приведены изображения структур, полученных методом ПЭМ при исследовании формирования высокопрочных ультрадисперсных и наноструктурных состояний в коррозионно-стойкой высокоазотистой стали [5].



**РИСУНОК 4** | Центр коллективного пользования ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов».

Не менее мощным средством для исследования структуры материала является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). В институте эксплуатируется несколько приборов такого типа, в т.ч. Philips 535, Camscan — 4DV, Stereoscan, Camebaxmicro. Широкий диапазон увеличения позволяет исследовать большие участки микрошлифа, выбрать наиболее информативные зоны и детально изучить их при больших увеличениях.

Установленная на микроскопе Camscan4-DV приставка для автоматизированного анализа дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) обеспечивает получение необходимой информации кристаллографического характера для объектов размером 500 нм и более и успешно применяется в настоящее время для анализа ультрадисперсных структур. В качестве примера на *рис. 2* приведены полученные этим методом результаты анализа изменения локальных ориентировок в процессе сложного нагружения низкоуглеродистой стали по различным схемам смены пути деформирования [6].

В дополнение к рассмотренной электронно-зондовой технике институт располагает атомно-силовым микроскопом (АСМ) типа «Наноскан», предназначенным для исследования морфологии поверхности твердых тел с нанометровым разрешением. По своей разрешающей способности этот прибор существенно превосходит сканирующие электронные микроскопы, приближаясь к просвечивающей электронной микроскопии [7]. Особенностью данного прибора является возможность микроидентификации и изучение упругих характеристик поверхности наноматериалов, тонких пленок и лент (*рис. 3*) [8].

Одновременно с развитием методов электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа не снижается значение базового метода изучения микроструктуры материала — оптической микроскопии. Широкое применение приобрета-

ют системы цифровой металлографии.

Для исследования фазовых превращений и физических свойств материалов используются теплофизические, магнитные, дилатометрические и термические методы анализа, резистометрия и измерение внутреннего трения с привлечением современного физического оборудования [9], такого как лаборатория термического анализа HTU-2400 (Setaram), включающая методы дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциального термического анализа, приборы для измерения теплоемкости и теплопроводности, низкотемпературные и высокотемпературные дилатометры типа DI-20, высокоскоростной деформационный дилатометр DIL-850A/D, комплекс оборудования для исследования магнитных свойств материалов в широком диапазоне изменения намагничивающих полей и магнитных потоков.

Полноту, достоверность и экспрессность элементного анализа обеспечивают атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный методы анализа сталей и сплавов.

В 2005 г. на базе экспериментального материаловедческого комплекса создан Центр коллективного пользования (ЦКП) «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» с целью эффективного использования имеющегося в составе ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» уникального экспериментального оборудования при проведении исследований, сопровождающих технологии получения новых перспективных материалов и изделий с заданными свойствами, сертификации металлических, композиционных, неметаллических материалов, разработки нанотехнологий получения наноматериалов различного функционального назначения, обеспечения подготовки квалифицированных специалистов и научных кадров высшей квалификации, развития научных школ по

важнейшим направлениям науки, обеспечения выполнения проектов по приоритетным направлениям науки, техники и технологий РФ (*рис. 4*).

Основной задачей ЦКП является развитие экспериментальной базы и содействие решению проблем в рамках приоритетных направлений развития науки, техники и технологий РФ, критических технологий, определенных федеральной целевой программой на 2007—2012 гг.

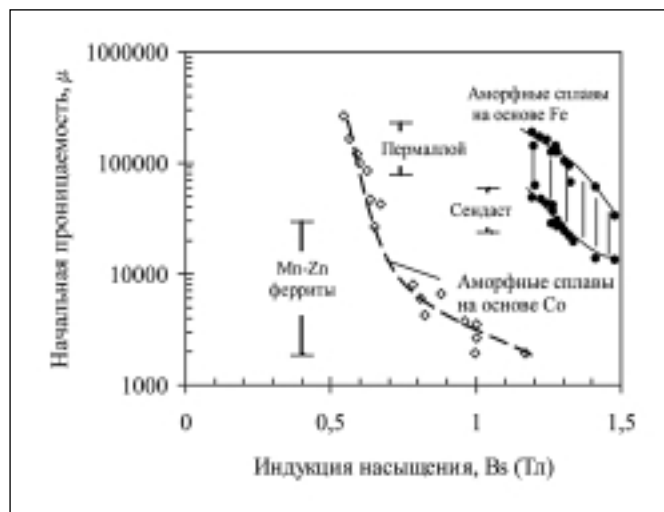
В рамках Госконтрактов №№ 02.451.11.7053 и 02.451.11.7015 по приоритетному направлению 2.5 Программы были модернизированы растровые электронные микроскопы Camscan — 4DV и Camebaxmicro путем оснащения их современной системой анализа дифракции обратнорассеянных электронов и современным детектором рентгеновского излучения.

ЦКП оснащен современным комплексом пробоподготовки, обеспечивающим высокопроизводительную вырезку образцов, автоматизированную механическую шлифовку и полировку анализируемой поверхности без нарушения структуры материала, электролитическое полирование и утонение с целью изготовления тонких фольг.

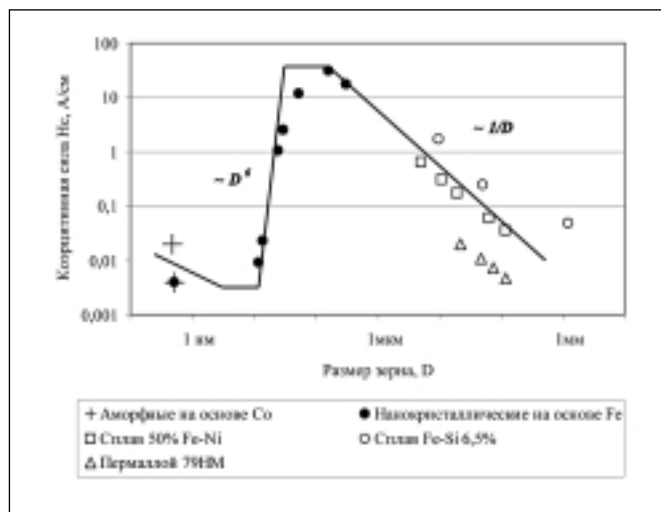
Выделим основные научно-технические проблемы, на которых сконцентрировано внимание ЦКП:

- выявление механизмов и критических условий формирования объемных высокопрочных наноструктурных состояний в низкоуглеродистых хромоникельмолибденовых сталях мартенситного класса за счет контролируемого распределения нанофазных выделений в узлах дислокационной сетки;

- выявление механизмов и критических условий формирования высокопрочных субмикро- и наноструктурных состояний за счет явления фрагментации при интенсивной пластической деформации в процессе термопластической обработки феррито-перлитных сталей, алюминиевых сплавов и коррозионно-стойких азотистых сталей аустенитного класса;



**РИСУНОК 5** | Типичные значения начальной магнитной проницаемости и индукции насыщения известных магнитомягких сплавов.



**РИСУНОК 6** | Изменение коэрцитивной силы в зависимости от размера зерна магнитного материала для различных типов сплавов.

- установление закономерностей влияния поверхностных структур на формирование границы раздела металлов при сварке взрывом разнородных металлов, обеспечивающих высокую прочность соединений;

- выявление фундаментальных закономерностей формирования фазового состава и дислокационной структуры в приграничных нанослоях контактной зоны при синтезе биметаллических соединений;

- установление корреляционной взаимосвязи между параметрами диссипативных структур, критерием диссипации механической энергии и механическими свойствами металлических материалов;

- разработка принципиальных схем конструирования антифрикционных композиционных материалов на полимерной основе с дисперсными модификаторами различной физической природы и наномасштабного размера.

Развитие аппаратно-методического комплекса физико-аналитических исследований конструкционных наноматериалов предполагает совершенствование информационного обеспечения и создание внутрилабораторных и межлабораторных телекоммуникационных систем. При этом технические средства лабораторий осуществляют сбор и обработку информации о морфологических, физических,

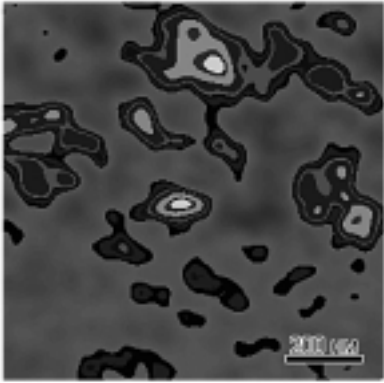
структурных и других характеристиках наноструктурированных материалов для последующего контроля и управления технологическим процессом, а также формирования и наполнения систематизированной базы знаний о процессах сборки атомных и субмолекулярных комплексов, лежащих в основе получения новых конструктивных наноматериалов.

Для обеспечения таких исследований в приборную базу аппаратно-методического комплекса вводится технический парк нового современного оборудования, в состав которого входят зондовые и дифракционные приборы нанометрового разрешения и оборудование для физических исследований. Отличительной особенностью приборов и установок, предназначенных для работы в составе комплексной лаборатории, является автоматизированное управление работой комплекса посредством специализированных программ и получение необходимых информационных данных для сертификации, контроля, управления, обмена и централизованного хранения. Единый управляющий интерфейс должен обеспечить визуализацию объектов нанометрического размера на двухмерных и трехмерных изображениях с последующими автоматизированными измерениями, статистической обработкой, систематиза-

цией и хранением в базе данных, доступной для пользователей. Программный инструментариум обеспечит выявление, классификацию и количественную оценку объектов наноразмерного масштаба, а совместно с программным инструментарием аналитического оборудования — сопровождение технологического цикла исследований с протоколированием процедуры контроля и хранением в электронном виде результатов измерений физических, химических, морфологических, структурных и других характеристик в доступной базе данных.

### МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Перспектива применения магнитомягких сплавов с аморфной и нанокристаллической структурой определяется тем, что в этих сплавах достигаются наивысшие значения начальной магнитной проницаемости  $m$  и индукции насыщения  $B_s$  (рис. 5) [10]. Видно, что аморфные сплавы на основе Co и нанокристаллические на основе Fe могут заменить пермаллой, традиционно используемые для экранирования магнитных полей. Кроме этого, еще одним важным преимуществом аморфных и нанокристаллических сплавов является нечувствительность их магнитных свойств к механическим деформациям, неизбежно возникающих при монта-



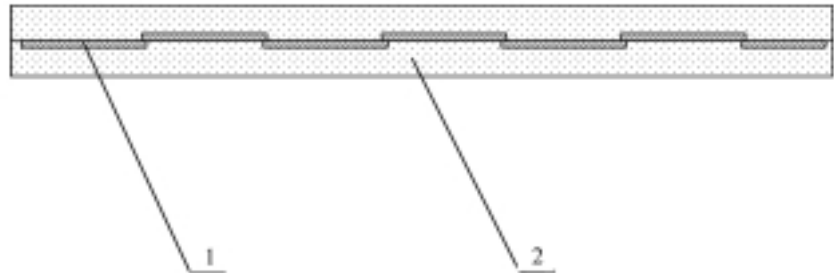
**РИСУНОК 7** | Наноструктура сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B после отжига, полученная методом атомно-силовой микроскопии.

же и эксплуатации конструкций с магнитными элементами, например магнитных экранов.

К аморфным сплавам на основе железа в настоящее время обращен наибольший интерес исследователей, в частности к сплаву типа FINEMET. Это связано с тем, что сплав обладает одновременно как высокой магнитной проницаемостью, так и высокой индукцией насыщения (рис. 5). Впервые данные об исследовании сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B и его уникальных магнитных свойствах были опубликованы в 1988 г. японским исследователем Y. Yoshizawa [11]. По результатам проведенных исследований в настоящее время разработана модель, объясняющая возникновение высоких магнитных свойств в нанокристаллических материалах. Наиболее полные исследования связи структуры и магнитных свойств нанокристаллических сплавов провел G. Herzer [12, 13]. Им предложена модель, объясняющая высокие магнитные свойства нанокристаллических материалов. Эта модель в настоящее время является наиболее признанной и сводится к следующему: если размер зерна магнитных включений в материале меньше критического (приблизительно 100 нм), то их можно считать однодоменными. Изменение намагниченности уже нельзя рассматривать

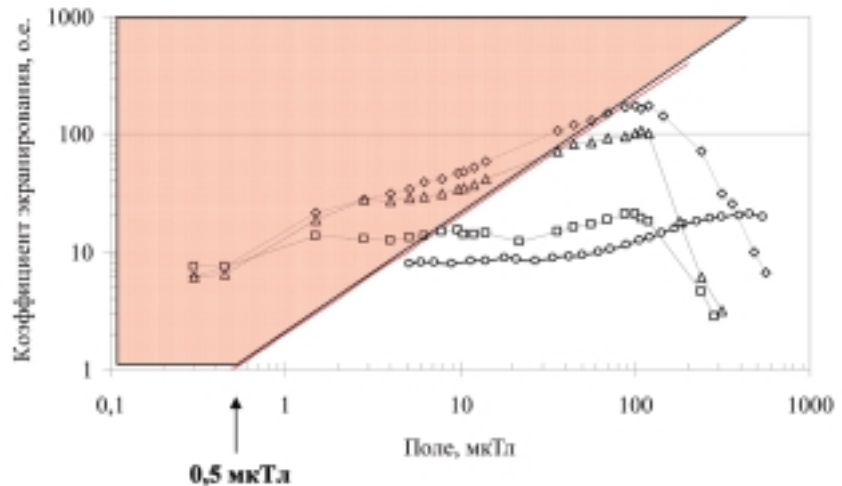
**ТАБЛИЦА 3** | Модификации водоактивируемых ХИТ и их основные параметры

Модификация ХИТ	номинальная мощность, Вт	номинальное напряжение, В	удельная массовая энергия Вт·ч/кг	длительность непрерывной работы, ч	время выхода на рабочий режим, с	вес изделия, кг
чайка	45-65	12/24	250	20	2-5	1,3-1,5
саламандра	60-90	12/24	200	24	5-7	3,5
сенсор-1	3,6	12	145	2-4	5-10	0,27
сенсор-2	2	6	230	6-8	5-10	0,23



**РИСУНОК 8** | Конструкция магнитного экрана.

1 — лента аморфного сплава; 2 — эластичный материал для фиксации лент.



**РИСУНОК 9** | Сравнение различных типов экранов с экраном из ленты Vitrovac и требуемым уровнем экранирования 0,5 мкТл (выделено цветом). □ — экран из лент сплава системы Co-Fe-Ni-Si-B в исходном состоянии; Δ — экран из лент сплава системы Co-Fe-Ni-Si-B в нанокристаллическом состоянии; ◇ — композиционный экран из лент сплавов системы Co-Fe-Ni-Si-B и Fe-Cu-Nb-Si-B в нанокристаллическом состоянии; ○ — экран из лент сплава Vitrovac 6025 (Co-Fe-Ni-Si-B).

как движение доменной стенки. В этом случае происходит когерентное вращение векторов намагниченности, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. Однако при дальнейшем уменьшении размера зерна магнитных частиц происходит уменьшение коэрцитивной силы. Зерно такого размера называется суперпарамагнитным.

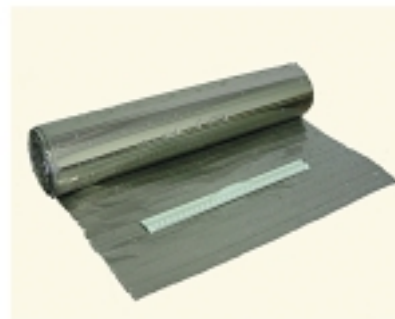
Такой переход графически представлен на рис. 6. Пример структуры сплава, полученной методом атомно-силовой микроскопии, представлен на рис. 7 [14].

В нашем институте разработана (рис. 8) и запатентована конструкция магнитного экрана [15], отличающаяся от известных аналогов тем, что аморфные ленты (1) расположе-

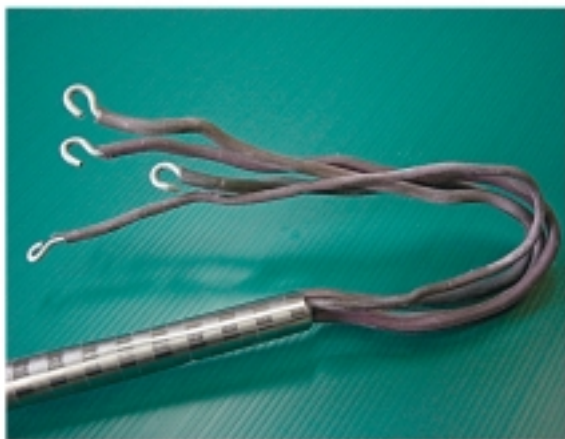




**РИСУНОК 10** | Общий вид защитного фартука.



**РИСУНОК 11** | Рулонный магнитный экран марки MAP-1K.



**РИСУНОК 12** | Экранированный силовой кабель типа АBBГ.



**РИСУНОК 13** | Размещение рулонного экрана на полу помещения для экранирования магнитного поля силовой подстанции.

ны внахлест с перекрытием не менее толщины самой ленты и зафиксированы относительно друг друга с помощью эластичного материала (2). При наложении устройства на криволинейную поверхность изгиб осуществляется не только за счет лент (1), но и за счет эластичного покрытия (2), что обеспечивает защиту криволинейных поверхностей с меньшим радиусом, чем сплошной лист из того же материала одной и той же толщины, не нарушая при этом сплошность конструкции экрана и обеспечивая неизменным коэффициент экранирования как на плоских, так и на криволинейных участках поверхности. Это позволяет создавать конструкционные элементы магнитных экранов в виде плоских панелей и панелей сложных конструкций.

Для разработанной конструкции были проведены исследования влияния термической обработки лент аморфных сплавов на эффективность экранирования магнитных полей. Видно (рис. 9), что при переводе аморфной структуры в нанокристаллическую происходит увеличение эффективности экранирования. Следует отметить, что требуемый уровень экранирования (0.5 мкТл) для композиционного экрана (рис. 9 а) обеспечивается в полях до 100 мкТл.

Создан экспериментальный образец защитного жилета и проведены испытания в реальных условиях работы на сварочном аппарате средней мощности при токе дуги 110–120 А [16]. Испытания показали, что внутри жилета уровни индукции магнитного поля уменьша-

ются в 10–15 раз и составляют 70–100 мкТл. Таким образом, в области тела человека при использовании защитной одежды (рис. 10) на основе аморфных сплавов с нанокристаллической структурой удается существенно снизить поле более чем в 10 раз и оптимизировать условия труда персонала.

В настоящее время проводятся работы по существенному расширению областей практического применения разработанных экранов, в частности для создания магнитных экранов, обеспечивающих эффективную защиту от постоянных и переменных магнитных полей в виде рулонных материалов типа MAP-1K и MAP-1Ф (рис. 11), кабелей типа АBBГ (рис. 12), а также экранированных камер и комнат (рис. 13) для защиты как биоло-

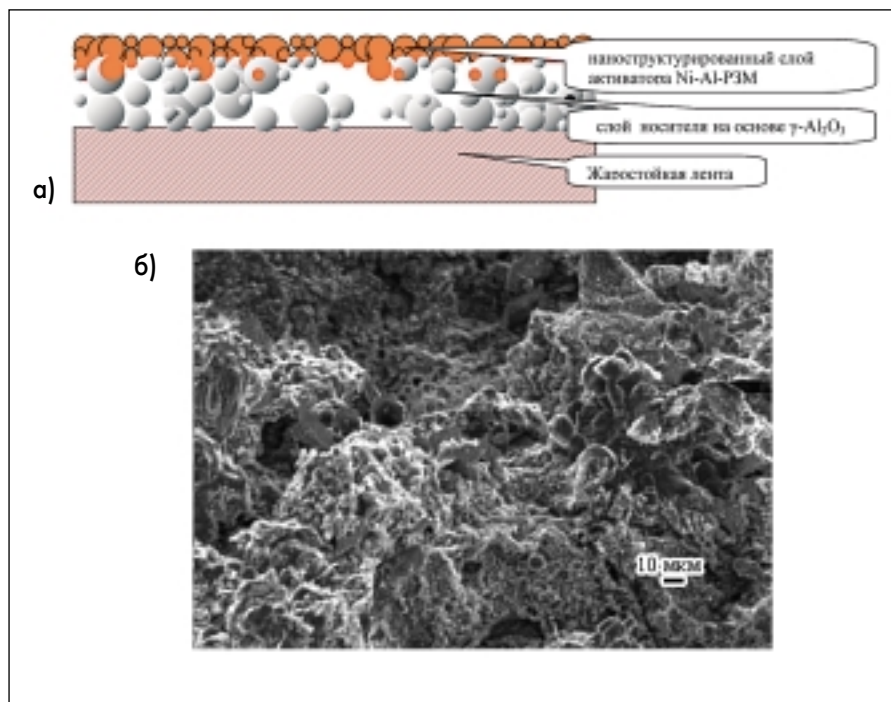
гических объектов, так и высокоточных приборов от воздействий внешних магнитных полей [17].

### НАНОКАТАЛИЗАТОРЫ

В 2001—2006 гг. в рамках федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса» и «Национальная технологическая база» в ЦНИИ КМ «Прометей» выполнены исследования по изучению влияния структуры равновесных и неравновесных материалов системы Ni-Al-PЗМ и Ti-Al-Nb на их каталитические свойства [18—19].

Показано, что по сравнению с традиционными кристаллическими материалами аналогичного химического состава эффективность использования материалов с микро- и нанокристаллической структурой в качестве катализаторов гетерофазных химических процессов приводит к увеличению каталитической активности в 2.5—4 раза. На основе этих материалов разработаны конструкции нескольких модификаций водоактивируемых ХИТ с использованием биполярных электродов из сплава Ni-Al-Ce (табл. 3).

Выделение в аморфной матрице интерметаллических нанокристаллических фаз Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и создание объемно-пористых структур (рис. 14), обладающих бимодальной



**РИСУНОК 14** | Конструкция носителя на жаростойкой ленте (а) и морфология поверхности наноструктурированного слоя активатора с микро- и мезопористостью (б).

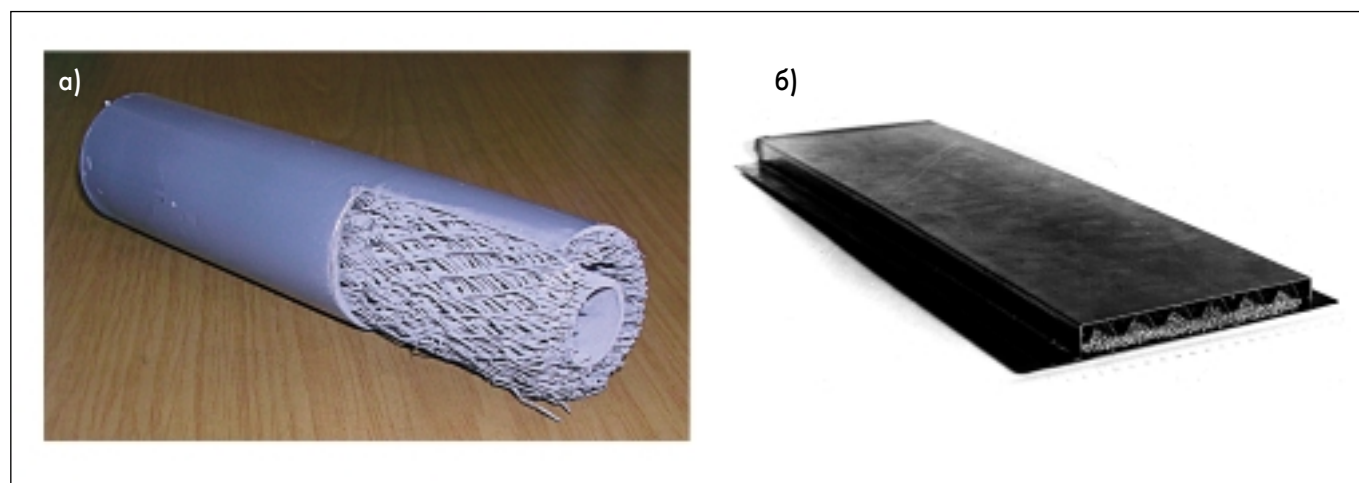
мезо- и микропористостью, обеспечивают достижение величины удельной массовой энергии 250 Вт ч/кг.

Использование водоактивируемых ХИТ наиболее эффективно в качестве датчиков течи, автономных источников энергии, элементов питания в средствах спасения на море и подводно-водолазного снаряжения.

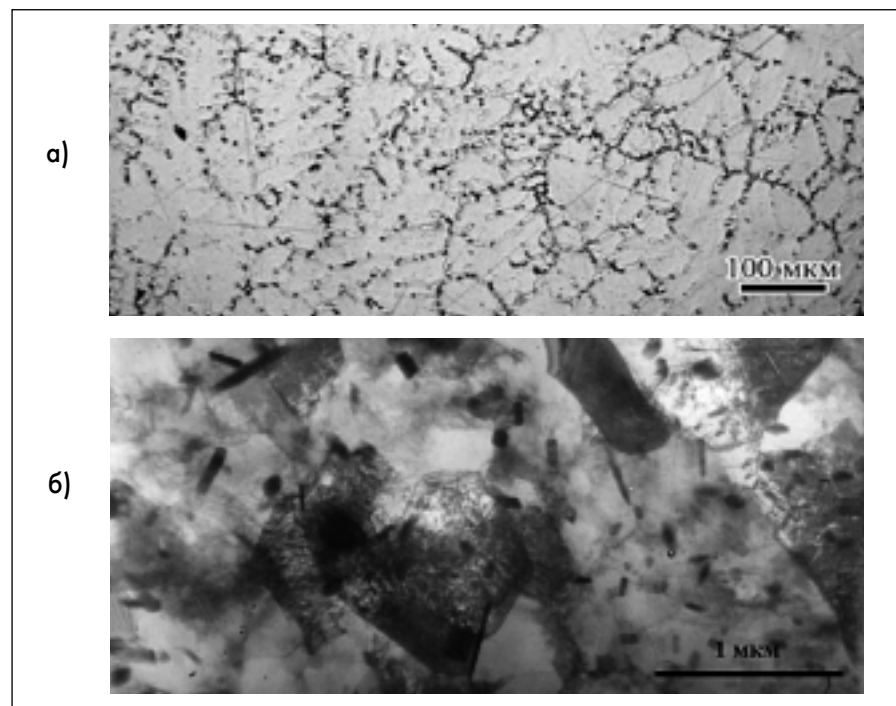
Разработана базовая технологическая схема, предусматривающая использование методов механо-синтеза, высокоскоростного нанесения в контролируемой инертной

среде и термохимической активации поверхности. На основе этой базовой схемы разработана технология получения нанокомпозитов для термохимических реакторов двухстадийной паровой конверсии углеводородного сырья в водородное топливо.

Конструктивно нанокомпозит (рис. 14 а) представляет собой многослойную систему, состоящую из несущей конструкции, слоя с развитой поверхностью с микро- и мезопористостью и наружного слоя с нанесенным активатором.



**РИСУНОК 15** | Конструкции термохимических реакторов с нанокатализатором: а — сетчатый; б — трубчатый.



**РИСУНОК 16** | Структура сплава 1561.

Функциональным элементом этого наностройства (рис. 14) является наноструктурированный наружный слой (рис. 14 б), обеспечивающий эффективность преобразования углеводородного в водород до 70% и повышение энергоёмкости топлива на 25–30%.

На основе указанного наностройства разработаны несколько конструкций термохимического реактора (рис. 15). Наиболее перспективным является их использование в энергетических установках транспортных систем и гиперзвуковых летательных аппаратах, работающих на водородном топливе [20].

Другим перспективным направлением использования наноконструкций являются создание конструкций накопителей водорода (геттеров).

Одним из эффективных материалов-геттеров являются интерметаллиды системы «титан-алюминий». Дополнительное введение ниобия в систему Ti-Al приводит к повышению свойств адсорбции-десорбции водорода за счет образования наноразмерных фаз, имеющих менее плотную упаковку по сравнению с ГПУ-решеткой  $Ti_3Al$ . Наиболее перспективной для водородопогло-

щения является O-фаза на основе орторомбической решетки  $Ti_2AlNb$ .

Нашим институтом совместно со специалистами института физики металлов УрО РАН проведены исследования по изучению поглощения водорода сплавами системы «титан-алюминий-ниобий» при температуре 450–480°C и избыточном давлении водорода 4 атм. Испытаны сплавы трех составов: Ti-30Al-16Nb-1Zr-1Mo, Ti-13Al-37Nb, Ti-11Al-40Nb. Установлено, что с увеличением содержания ниобия с 16 до 40% вес. происходит увеличение водородопоглощения с 0.47 до 2.5% вес. водорода [21]. Полученные результаты позволяют говорить о перспективности использования системы Al-Ti-Nb с орторомбической структурой для использования в системах накопления и хранения водорода транспортных и энергетических установок.

#### **НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРИ РАВНОКАНАЛЬНОМ УГЛОВОМ ПРЕССОВАНИИ**

Методы интенсивной пластической деформации (ИПД) привлекают особый научный и практический

интерес, т.к. они позволяют формировать ультрамелкозернистые структуры в объемных заготовках наиболее употребительных конструкционных металлов и сплавов, повышая в 2–3 раза их прочностные свойства при удовлетворительном уровне пластичности [22–25].

Кроме того, благодаря предельно малому (сотни нанометров) размеру кристаллических структурных элементов подобные материалы приобретают способность к сверхпластическому деформированию при относительно низких температурах и/или с относительно высокими скоростями, что создает хорошие предпосылки для разработки новых высокоэффективных промышленных технологий формоизменения [27].

Особенно перспективным представляется применение нанотехнологий к заготовкам легких и коррозионно-стойких конструкционных сплавов на основе алюминия и титана, традиционно применяемых в аэрокосмической промышленности, судостроении и медицине.

Равноканальное угловое прессование (РКУП) остается наиболее популярным методом ИПД обработки металлических прутков, т.к. позволяет при формировании наноструктуры сохранять основные размеры заготовки. Этот метод заключается в продавливании заготовки через два пересекающихся под углом канала, при этом в местах пересечения каналов реализуется деформация простого сдвига без изменения размеров поперечного сечения заготовки, что создает возможность ее повторной деформации.

В ЦНИИ КМ «Прометей» выполнены работы по получению с помощью РКУП регламентированной УМЗ структуры в морских деформируемых высокопрочных свариваемых алюминиевых сплавах 1561 и 1575 (система Al-Mg и Al-Mg-Sc) для обеспечения более высокого уровня прочности и пластичности полуфабрикатов, в т. ч. массивных, из этих сплавов и получения изделий сложной формы [28–29].

Для проведения исследовательских работ были спроектированы и изготовлены обогреваемые пресс-формы для РКУП цветных металлов с сечением каналов 30x30 мм и углом их пересечения 90° и 110°.

Быстрый рост предела прочности и текучести достигается за первый проход РКУП, однако возникающая при этом ячеистая структура образована несовершенными малоугловыми границами. Для формирования ультрамелкозернистой структуры с более устойчивыми большеугловыми границами необходимо многократно повторять обработку. С целью снижения трудоемкости этого процесса в ЦНИИ КМ «Прометей» совместно с ОАО «ВИЛС» было проведено опытно-промышленное освоение РКУП прутков (Ø85 мм) алюминиевого сплава 1561 через 3 пересекающихся канала (вместо традиционных двух). Такая схема позволяет в 2 раза увеличить эффективную деформацию за один проход, что снижает время (количество проходов) и трудоемкость обработки.

Механические свойства такого материала сравнивали с результатами испытаний материала, полученного РКУП через 2 канала (табл. 4). Как видно, РКУП в трехканальной матрице позволяет получать более высокие значения прочности сплава 1561 при одинаковом количестве проходов по сравнению с прессованием в двухканальной матрице. На рис. 16 представлена структура сплава 1561 до и после РКУП.

Стабильность структуры сплава, полученного РКУП, оценивали по результатам механических испытаний образцов, прошедших отжиг в интервале температур 100–400°С в течение 30, 60 и 120 мин, которые показали, что заметное снижение свойств происходит после нагрева образцов свыше 200°С. При повышении температуры нагрева до 400°С темп снижения механических свойств замедляется. Увеличение продолжительности нагрева в выбранном диапазоне температур практически не влияет на свойства образцов.

**ТАБЛИЦА 4** | Механические свойства сплава 1561 в литом состоянии и после РКУП в двух- и трехканальной пресс-формах

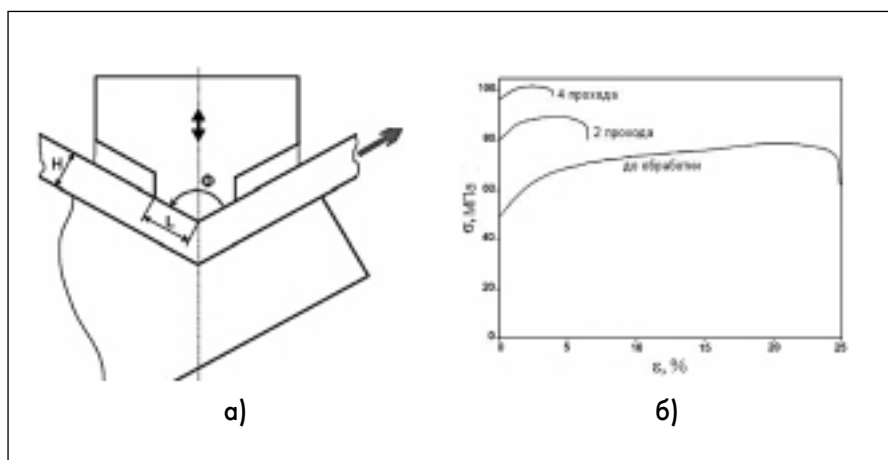
Наименование характеристики	Направление вырезки образцов	Исходная литая гомогенизированная заготовка	РКУП	
			В 2-х каналах $\epsilon=4$	В 3-х каналах $\epsilon=5.6$
			400°С-2 прохода 290°С-2 прохода	400°С-1 проход 300°С-3 прохода
$\sigma_b$ , МПа	Осевое	258-279	380-392	410-426
	Радиальное	-	-	390-410
$\sigma_{0.2}$ , МПа	Осевое	150-153	240-260	260-293
	Радиальное	-	-	250-290
$\delta$ , %	Осевое	6.0-8.0	19-22	18.6-20.0
	Радиальное	-	-	16.3-18.8
$\psi$ , %	Осевое	-	-	24.1-33.5
	Радиальное	-	-	21.0-24.1

$\epsilon$  - величина деформации сдвига

Таким образом, в результате РКУП литых заготовок алюминиевого сплава 1561 в них формируется УМЗ-структура, которая обеспечивает высокий уровень прочности и пластичности.

В ЦНИИ КМ «Прометей» разработан метод равноканальной угловой вытяжки (РКУВ), применимый к металлическим листам (рис. 17 а). Этот метод опробован на тонких (1 мм) листах технически чистого алюминия при комнатной температуре. Стандартные диаграммы растяжения образцов, вырезанных из листа в направлении прокатки до обработки, а также после двух и четырех проходов РКУВ, показаны на рис. 17 б.

Соответствующие карты кристаллографической ориентации, полученные с помощью дифракции электронов обратного рассеяния (рис. 18), иллюстрируют постепенную фрагментацию кристаллической структуры материала в ходе РКУВ. Наряду с упрочнением листовых заготовок, данный метод может быть одновременно использован для управления кристаллографической текстурой, как это видно из полюсных фигур, полученных в исходном (рекристаллизованном) состоянии и после двух и четырех проходов РКУВ (рис. 19 а–в). Так, в исходном состоянии имеет место типичная текстура рекристаллизации с выраженной «кубической»



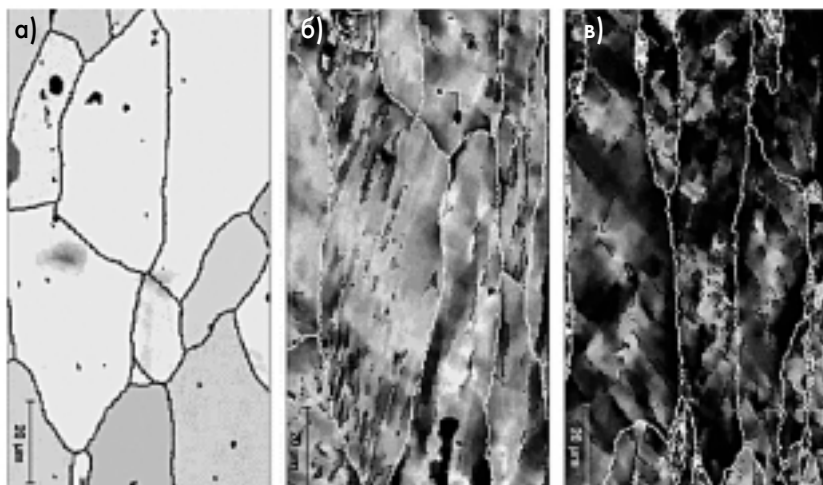
**РИСУНОК 17** | (а) Принципиальная схема РКУВ обработки (а) и (б) диаграммы испытаний на растяжение плоских образцов до обработки и после двух и четырех проходов РКУВ.

составляющей (рис. 18 а), что весьма неблагоприятно для штамповки листов из-за соответствующей анизотропии. Однако применение РКУВ (рис. 18 б, в) позволяет в значительной степени рассеять (хаотизировать) исходное текстурное состояние.

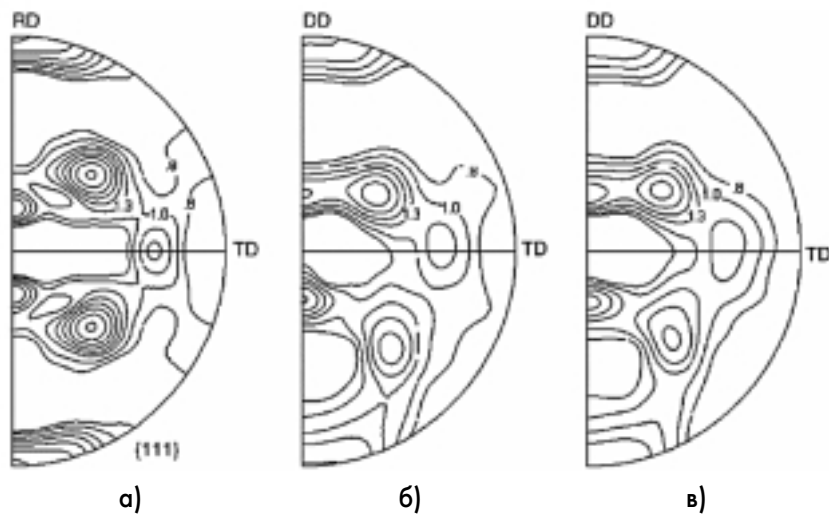
## ИЗНОСОСТОЙКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ

### МЕТОД СВЕРХЗВУКОВОГО ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

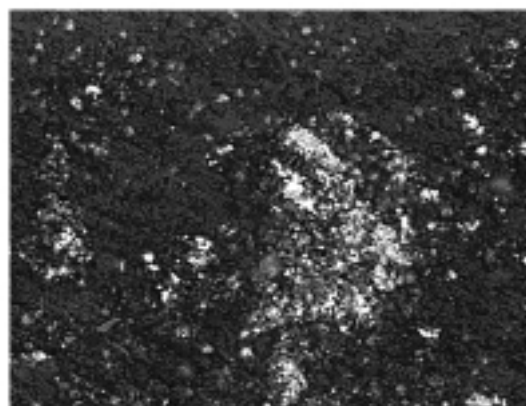
Основным недостатком известных газотермических методов нанесения покрытий является высокая температура переносимых частиц, [38], как правило, существенно превышающая температуру плавления наносимого материала. При напылении наноструктурированных покрытий высокотемпературными газотермическими методами происходит, как правило, необратимая деградация исходной наноструктуры и химического состава напыляемого материала. Поэтому особый интерес вызывает поиск альтернативных технологий, направленных на резкое сокращение времени пребывания частицы напыляемого материала в газодинамическом потоке и значительное снижение статической температуры переносимых частиц [32].



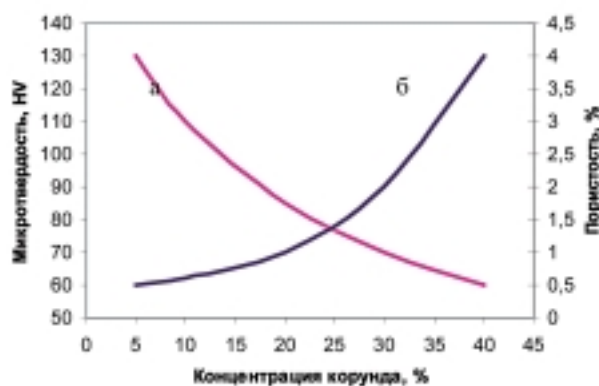
**РИСУНОК 18** | Карты внутризеренных разориентировок, определенные методом EBSD в продольном сечении алюминиевого листа в исходном состоянии (а), а также после двух (б) и четырех (в) проходов РКУВ.



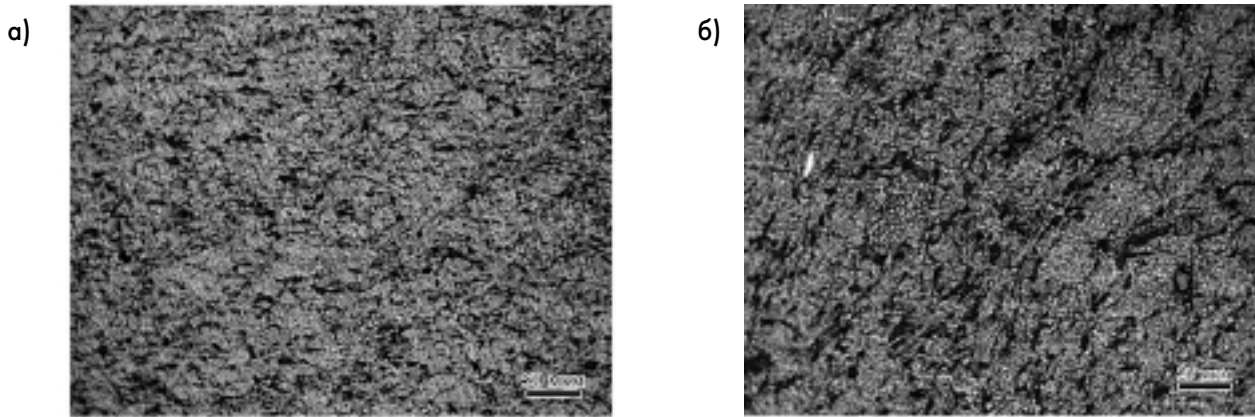
**РИСУНОК 19** | Полюсные фигуры {111} до обработки листа (а) и после двух (б) и четырех (в) проходов РКУВ.



**РИСУНОК 20** | Внешний вид частицы порошка алюминиевого сплава (диаметр 5 мкм), армированного наночастицами корунда, после дезинтеграторно-активаторной обработки.



**РИСУНОК 21** | Зависимость микротвердости (а) и пористости (б) от содержания корунда в наноструктурированном покрытии.



**РИСУНОК 22** | Изображение поперечного сечения покрытия системы Al-Sn-Zn с различной концентрацией корунда (фракция корунда <1 мкм).

Одним из таких методов является технология сверхзвукового холодного газодинамического напыления (ХГДН), основанного на эффекте образования прочного покрытия при набегании гетерофазного сверхзвукового потока на подложку [33–35].

С помощью уникальной диагностической аппаратуры контроля температурно-скоростных параметров процесса, разработанной совместно с учеными СПбГУ для исследования механизма формирования наноструктурированных покрытий, установлено, что температура частиц в гетерофазном потоке не превышает 120°C при скоростях переноса от 400–550 м/с. Это позволяет, во-первых, сохранять наноструктуру исходного дисперсионного материала и, во-вторых, обес-

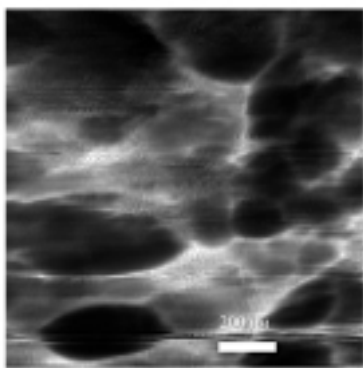
печить высокие адгезионные и когезионные свойства покрытия для получения износо- и коррозионно-стойких покрытий. В качестве исходного дисперсионного материала в этом процессе используются порошки сплавов на основе алюминия систем Al-Sn-Zn и Al-Zn-Si и железа Fe-Cr-Al [37] фракции от 5 до 50 мкм, армированные частицами корунда (рис. 21).

Армирование поверхности частиц достигается в результате совместной дезинтеграторно-активаторной обработки дисперсных частиц выбранных сплавов и наночастиц корунда при ускорениях в рабочей зоне дезинтегратора до 450 g.

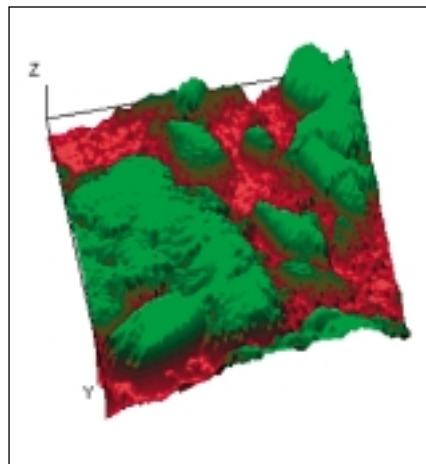
Из полученных таким образом композиционных нанопорошков [29, 30] с помощью метода ХГДН, при скоростях гетерофазного пото-

ка 450–500 м/с, наносятся наноструктурированные покрытия с регулируемой микротвердостью и пористостью, в зависимости от количества вводимого нанокорунда (рис. 21) [36, 37, 39].

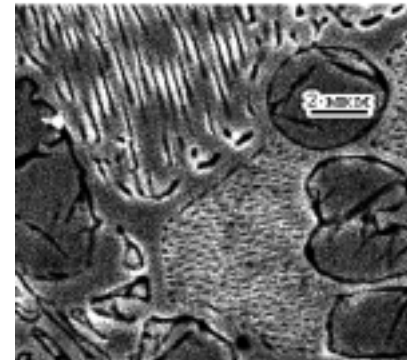
Следует особо отметить, что при использовании специальной системы автономных дозаторов, с помощью метода ХГДН могут быть получены функционально-градиентные покрытия с изменением, по заданному закону, по толщине покрытия химического и фракционного состава [37,40]. Как показали результаты испытаний, проводимых совместно с японской фирмой Тойота, получаемые, практически беспористые, наноструктурированные покрытия (рис. 22, 23) обеспечивают повышение износостойкости пар трения в 1.6–2.5 раза.



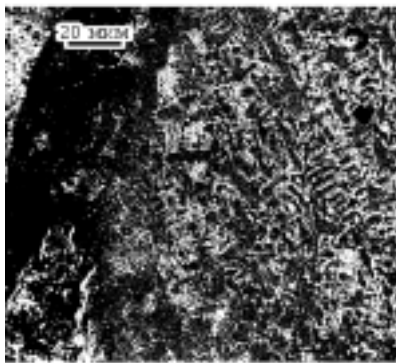
**РИСУНОК 23** | Наноструктура износостойкого покрытия на основе сплава Al-Sn-Zn.



**РИСУНОК 24** | Частицы корунда (100–300 нм, зелёный цвет) в наноструктурированном покрытии из алюминиевого сплава.



**РИСУНОК 25** | Субзерна в матрице металла покрытия с выделениями частиц упрочняющей фазы.



**РИСУНОК 26** | Участок матрицы металла покрытия.

Изучение микроструктуры таких образцов на АСМ «Наноскан» показывает наличие наноструктурированных образований в виде равномерно распределенных в матрице наночастиц, основной размер которых составляет 70—500 нм (рис. 24).

Следует особо отметить, что нами разработана и запатентована технология получения функционально-градиентных покрытий методом ХГДН с изменением состава и свойств по заранее заданному закону по толщине покрытия [40].

Разработанная технология является базовой и в настоящее время используется для создания конструкций:

- элементов оборудования ТЭК и ремонта техники в полевых условиях;
- теплообменных модулей с предель-

ными теплофизическими характеристиками;

- систем очистки и опреснения воды для мобильных госпиталей и объектов МЧС.

### МЕТОД НАПЛАВКИ

Для повышения эксплуатационной надежности изделий и деталей в различных отраслях промышленности широко применяется наплавка на их поверхности металлических покрытий [41—45]. Однако при всех известных вариантах получения покрытий методом наплавки образуется крупнозернистая структура металла покрытия. Минимальный размер зерен матрицы и частиц упрочняющей фазы в ней получен в работе [46] и составляет 8.5—60 и 3.3 мкм, соответственно.

Несомненный интерес представляет получение аналогичных наплавленных покрытий, но имеющих размер зерен матрицы и частиц упрочняющей фазы в нанодиапазоне.

В ЦНИИ КМ «Прометей» выполнены предварительные исследования по разработке технологии наплавки ручным аргонодуговым способом неплавящимся электродом на постоянном токе с использованием специальных технологических приемов. При наплавке применяли присадочный материал, содержащий в своем составе железо, хром, никель, вольфрам, ванадий, углерод и др. элементы.

Исследование структуры наплавленного покрытия толщиной 2.5—3.5 мм на электронном микроскопе «SEM 535» показало, что по всему сечению наплавленного покрытия от зоны сплавления со сталью и до поверхности структура состоит преимущественно из ультрамелкодисперсных зерен матрицы и частиц упрочняющей фазы, размеры которых, по крайней мере в одном измерении, составляют 80—100 нм (рис. 25, 26). В структуре наблюдаются также и более крупные зерна матрицы размером до 4—5 мкм с большим количеством в них частиц упрочняющей фазы размером 5—8 нм (рис. 25). Твердость наплавленного наноструктурного покрытия составила 60 HRC, тогда как твердость наплавленного покрытия аналогичного химического состава, полученного по обычной технологии наплавки без применения специальных технологических приемов, составила 50 HRC.

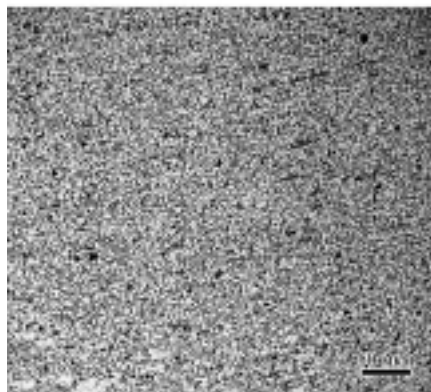
В настоящее время полученные методом наплавки наноструктурированные покрытия опробуются для разработки специального бурового инструмента для нефтегазодобывающей промышленности.

### СВАРКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

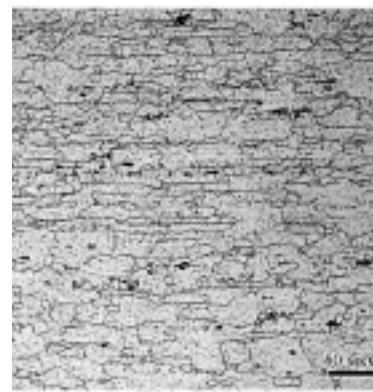
Обычные методы неразъемного соединения металлов сваркой плавлением или высокотемпературной



а)



б)



в)

**РИСУНОК 27** | (а) общий вид шва СТП на алюминиевом сплаве 1561, структура металла шва (б) и основного металла (в).

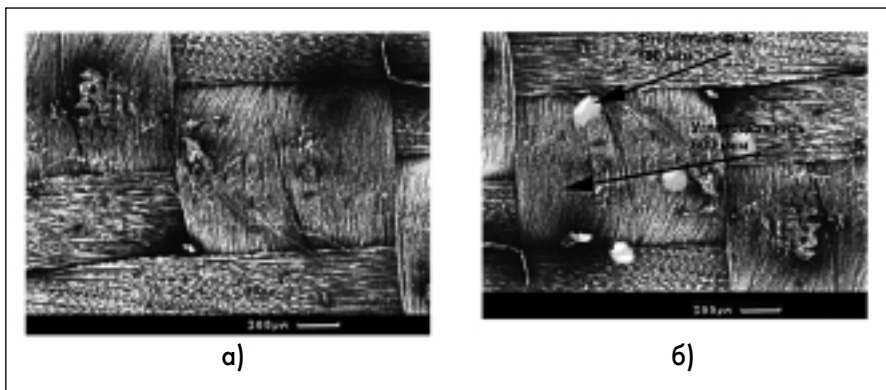
**ТАБЛИЦА 5** | Равнопрочность сварных соединений наноструктурных сплавов титана

Сплав	Метод сварки	Равнопрочность, $\sigma_B^{соед} / \sigma_B^{осн}$
BT 1-0	АДС	0.81
	ЭЛС	0.91
BT 6	АДС	0.74
	ЭЛС	0.95

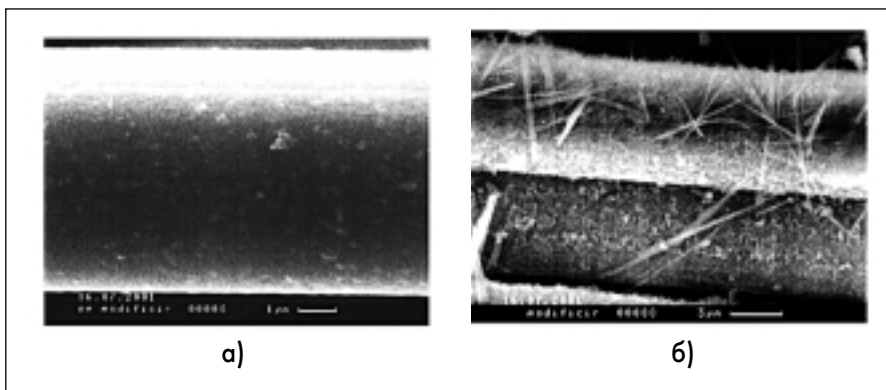
заготовок по трем взаимно-перпендикулярным направлениям при умеренных (дорекристаллизационных) температурах (400–700°C) до накопления истинной деформации в несколько сотен процентов. Сравнивали два метода сварки: ■ традиционная для титановых сплавов аргонно-дуговая сварка (АДС) с расходоуемым электродом; ■ электронно-лучевая сварка (ЭЛС).

Последний метод отличается значительно более тонким швом и более быстрым остыванием металла, что уменьшает предельный размер зерен в шве и околошовной зоне. Соответствующие показатели равнопрочности (отношение пределов прочности соединения и основного металла) полученных соединений приведены в табл. 5. Как и ожидалось, обычная сварка плавлением (АДС) не обеспечивает приемлемой (0.98–1.0) равнопрочности из-за чрезмерного роста зерен в шве и околошовной зоне. Качественно тот же результат получен и в результате ЭЛС, хотя в этом случае показатели равнопрочности оказываются ближе к приемлемому уровню. Таким образом, по критерию равнопрочности метод ЭЛС оказывается предпочтительным при сварке наноструктурных деталей. Однако преимущества ЭЛС ограничены толщиной свариваемых деталей. В целом методы сварки плавлением, предполагающие чрезмерный разогрев металла, представляются плохо приспособленными для соединения наноструктурных материалов.

В то же время существует ряд методов соединения в твердой фазе, не требующих нагрева металла до температуры плавления: диффузионная сварка, сварка трением, деформационная сварка, сварка взрывом и т.д. Некоторые из них были разработаны в середине прошлого века, т.к. традиционная сегодня сварка плавлением представлялась тогда непреодолимой проблемой применительно к титану и алюминию [47]. В настоящее время, когда эта проблема давно решена и упо-



**РИСУНОК 28** | Микроструктура исходной углеродной ткани — (а) и модифицированной фторопластом Ф4 с размерами частиц 100–150 мкм — б).



**РИСУНОК 29** | Микроструктура исходного углеродного волокна — (а) и модифицированного фторопластом Ф4 с размерами частиц 100 нм — б). Преимущества наномодификации рассмотрены на примере использования фторопласта — 4 (политетрафторэтилена (ПТФЭ)). Фторопласт-4 был выбран в качестве модификатора антифрикционных углепластиков, т. к. этот полимер имеет уникально низкий коэффициент трения.

пайкой, неизбежно вызывающие рекристаллизацию, разрушают наноструктурные состояния в зоне соединения и вблизи нее, снижая механические свойства до уровня традиционных структурных состояний. Таким образом, проблема соединения наноструктурных материалов серьезно ограничивает их практическое применение, а без ее принципиального решения само создание таких

материалов в значительной степени потеряло бы смысл. ЦНИИ КМ «Прометей» проводил исследования в указанном направлении (в рамках Госконтракта №02.447.11.2002 от 15.07.05 г.) на наноструктурных сплавах титана и алюминия.

Исследовали титановые сплавы BT 1-0 и BT 6, в которых наноструктурные состояния были созданы методом поочередной осадки



мянутые твердофазные (низкотемпературные) методы, освоенные в ЦНИИ КМ «Прометей», используются лишь в особых случаях, возникла необходимость целенаправленно адаптировать их к наноструктурным состояниям металлов и сплавов.

В 1990-е годы за рубежом был предложен новый твердофазный метод соединения металлов — сварка трением с перемешиванием (СТП) [48]. Особенностью этого метода является то, что локальная температура приближается к температуре плавления, но значительная пластическая деформация и очень быстрое последующее охлаждение вызывают измельчение зерна в результате короткой динамической рекристаллизации. В ЦНИИ КМ «Прометей» создана установка для СТП и выполнены опытные соединения на листах алюминиевого сплава 1561 с традиционной (крупнозернистой) структурой. Получены **равнопрочные** соединения (рис. 27 а), причем размер зерен (несколько микрон) в зоне шва (рис. 27 б) оказался в несколько раз меньше, чем в основном металле (рис. 27 в). В настоящее время исследуется возможность использования СТП для соединения алюминиевых сплавов с наноструктурой, получаемых методами ИПД.

### ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

В ЦНИИ КМ «Прометей» в течение 20 лет проводятся работы по созданию новых антифрикционных углепластиков, конструированию и расчету узлов трения, разработке технологии изготовления, многолетних стендовых и натурных испытаний и организации промышленного производства крупногабаритных узлов трения диаметром до 2,4 м для машиностроения [49—53].

Новые узлы трения из углепластиков марок УГЭТ и ФУТ диаметром до 2,4 м работают при контактных давлениях до 60 МПа и скоростях скольжения до 40 м/с, обладают размерной стабильностью, высокой прочностью и ударостойкостью,



**РИСУНОК 30** | Торцевое уплотнение вала гидротурбины ГЭС «Тери» (Индия) (внешнее и внутреннее кольцо) из углепластика марки ФУТ-Ф.



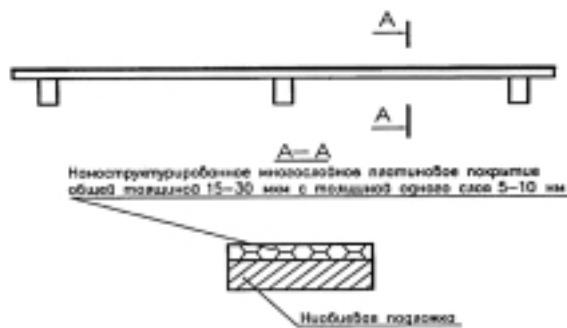
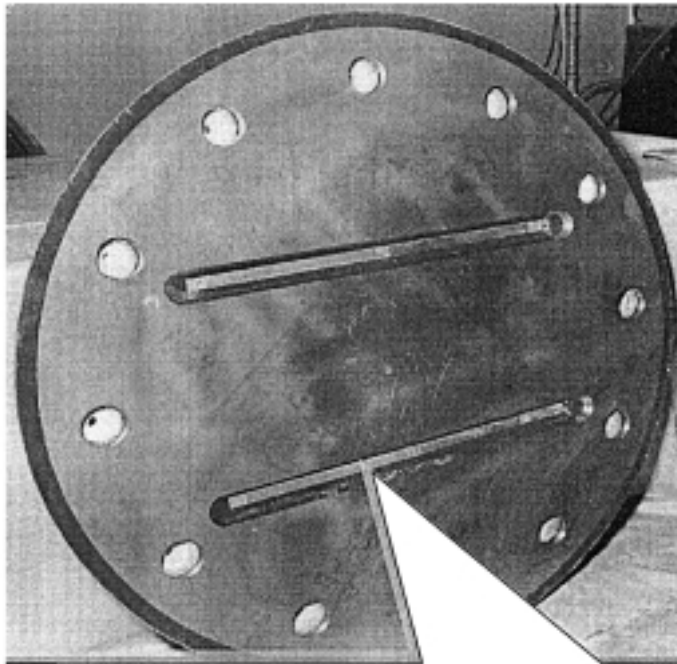
**РИСУНОК 31** | Изготовленные по нанотехнологии металлокомпозитные платино-ниобиевые ледостойкие аноды с текстурированным Pt покрытием на подводной части кессона нефтегазодобывающей платформы «Приразломная».

тью, т. е. по своим характеристикам не уступают металлическим узлам трения, но в отличие от них не нуждаются в масляной смазке, работоспособны со смазкой водой, агрессивными жидкостями и в отдельных случаях без смазки. Ресурс таких узлов трения повышается в 5—10 раз, снижается вибрация, исключается загрязнение акватории смазочными маслами.

Антифрикционные углепластики пришли на смену импортному крайне дефицитному бакауту — плотной и твердой древесине тропического гваякового дерева [50].

Необходимость замены природного композита — бакаута на синтетические стимулировала исследова-

ния, направленные на создание новых антифрикционных углепластиков. Исследования поверхности трения на электронном микроскопе с 10 000 кратным увеличением показали, что в результате диспергирования (дробления) углеродных волокон, процессов трибогидролиза, вторичной трибополимеризации полимерных матриц, на поверхности образуются пленки толщиной 50—100 нм [53,54]. Нами были установлены следующие оптимальные параметры углеродных волокон, облегчающие диспергирование в процессе фрикционного взаимодействия: средний радиус пор (коэффициент Порода) менее 0.5—2 нм, размеры кристаллитов менее



**РИСУНОК 32** | Изготовленный по нанотехнологии ледостойкий анод типа АКЛ-2МУ.

3 нм. Этим требованиям удовлетворяют низкомолекулярные углеродные волокна, полученные при температурах менее 1500°C [53, 55—57].

Полимерные матрицы, например эпоксидные, должны обладать трибохимической активностью — т.е. образовывать при трении нанопленки полимера трения. Было доказано, что на трибохимическую активность влияет как химический состав, так и надмолекулярная структура. Высокую износостойкость имеет также микрогетерогенный эпоксидный полимер, содержащий «легирующие» элементы — азот и хлор, состоящий из микродисперсных (коллоидно-дисперсных) частиц размерами 30—50 нм (фаза МДФ) и дисперсионной сре-

ды с частицами размерами от 1—10 нм (фаза ММ) [60—63]. Сочетание выбранных компонентов — низкомолекулярной углеродной ткани и эпоксидного полимера определенного состава — обеспечили эпоксидному углепластику УГЭТ высокие триботехнические свойства и широкое применение в различных отраслях машиностроения [52, 53].

В 2005—2006 гг. в рамках проекта «Экстрим» проведены работы по повышению трибохимической активности полимерной матрицы и углепластика на ее основе путем использования наномодификаторов [49, 62, 63]. Особенно эффективно применение наномодификаторов для фенольных углепластиков марки ФУТ. Для повышения

работоспособности этого углепластика в качестве наномодификаторов были использованы ультрадисперсные фторопласты с размером частиц до 100 нм, полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа со средним размером частиц 60—200 нм. Путем наномодификации антифрикционных углепластиков решены задачи снижения их коэффициента трения и линейной интенсивности изнашивания при трении в воде, а также обеспечения работоспособности трибосопряжений углепластик — коррозионно-стойкая сталь, углепластик — титановые сплавы (коррозионно-стойкие стали и титановые сплавы имеют низкие триботехнические характеристики).

На рис. 28 представлен фрагмент углеродной ткани, модифицированной ПТФЭ дисперсностью 100—150 мкм. Частицы ПТФЭ имеют форму глобул, типичную для этого полимера.

Прочностные характеристики углепластиков, модифицированных ПТФЭ этим способом, в 3—4 раза ниже прочности исходных углепластиков, поэтому такие материалы невозможно применить для подшипников скольжения, работающих при высоких контактных давлениях.

Значительного улучшения прочностных (в 3—4 раза) и антифрикционных характеристик углепластиков удалось добиться только при использовании нанодисперсного фторопласта с размером частиц 100 нм.

В процессе исследований была разработана технология наномодификации фторопластом углепластиков. На рис. 29 б представлен фрагмент углеродного волокна, модифицированного нанопластом. Обнаружено новое явление — нанопласт имеет фибриллярную структуру в отличие от стандартной, многократно описанной, глобулярной структуры частиц фторопласта дисперсностью 100—150 мкм. Углепластик на основе обработанной углеродной ткани полу-

чил марку ФУТ-Ф (ТУ 5.966-11764-2000). Состав углепластика, модифицированного нанодторопластом, и способ его получения запатентованы [64].

Положительный эффект модификации особенно проявляется при сухом трении, в этом случае снижается коэффициент трения на 30–50% и конечная температура трибоконтакта, что подтвердилось при стендовых испытаниях в лаборатории водяных турбин ОАО «Силловые машины».

В настоящее время уже имеется положительный опыт применения материала ФУТ-Ф в торцевых уплотнениях вала гидротурбин гидроэлектростанций «Тери» (Индия) (рис. 30) г. Эль-Кахон (Мексика) в торцевых уплотнениях насосов атомных ледоколов в судовых механизмах. В ближайшие годы планируется дальнейшее увеличение производства нанокмпозитов триботехнического назначения.

Другим эффективным наномодификатором антифрикционных углепластиков являются полиэдральные многослойные углеродные наноструктуры фуллероидного типа с межслоевым расстоянием 0.34–0.36 нм и средним размером частиц 60–200 нм. Результаты испытаний при трении углепластиков, модифицированных 5% фуллероидов, показали повышение величины максимально допустимого рабочего давления (в 1,4 раза) и снижение линейной интенсивности изнашивания (в 2 раза). Коэффициент трения снизился всего на 10%, а прочность повысилась на 20–30%. Новый материал, модифицированный фуллероидами, получил марку ФУТ-А, состав его запатентован [65].

## СФЕРОПЛАСТИКИ

Значительная роль в освоении Мирового океана отводится обитаемым глубоководным аппаратам для проведения научных исследований на больших глубинах. В настоящее время в России построены два глубоководных многоцелевых

аппарата с глубиной погружения до 6 км. Сложной проблемой при их создании являлась разработка синтактной пены (сферопластика) для обеспечения положительной плавучести аппарата. И эта задача была решена [66], воплотившись в материал с глубиной погружения до 6 км при гидростатической прочности до 120 МПа и уровнем водопоглощения до 4% по массе за 10 лет эксплуатации.

Создание нового поколения сферопластиков с существенно меньшим уровнем водопоглощения (0.1–0.3% по массе) и увеличением до 15 лет ресурса эксплуатации возможно только с применением элементов нанотехнологии.

В нашем институте, с учетом модели реверсивного водомассопереноса в сферопластиках — волнообразного изменения прочности [67], были созданы основы молекулярно-хемосорбционной защиты полимеров от водопоглощения и сопутствующей деградации прочности путем химической сборки наноструктур [68, 69] с участием отдельных молекул защитных химических веществ на внутренней поверхности трехмерно-сетчатой структуры композитов (размеры ячейки 20–40Å).

Хемосорбционный эффект блокирования обеспечивается на уровне микроконцентраций защитного химического вещества, распространяется на весь объем материала и может быть реализован без изменения механической прочности. Так, на базе гидроиспытаний при 60 МПа в течение 1000 часов сферопластики разных типов после молекулярно-хемосорбционной защиты сохраняют удельную прочность при одноосном сжатии на уровне 0.98–1.0 от исходной и уровень водопоглощения, близкий к нулевому. Испытан широкий спектр химических бифункциональных высокополярных соединений в условиях различных технологических вариантов направленного синтеза эффективных химических защитных структур в объеме мезо-микрокапиллярной системы полимерной матрицы.

На примере квазиизотропных полиэфирных сферопластиков и анизотропных стекло- и углепластиков в предварительном поиске апробированы химико-технологические методы внутриобъемной хемосорбционной защиты от водопоглощения и этих композитов.

Разработанная нанотехнология защиты НКПМ одновременно предполагает также и систему оптимизации как уровня модифицирования наноструктурами (молекулы аппрета) поверхности стеклянных наполнителей (микросфер, стекловолокон), температурно-временного режима их подготовки к формированию структуры композита, так и компонентного состава полимерной матрицы в направлении водостойкости и прочности [70, 71].

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНОДЫ СИСТЕМЫ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ

ЦНИИ КМ «Прометей» в течение ряда лет решает проблему защиты от коррозии корпусов и корпусных конструкций кораблей, судов, плавучих и стационарных платформ для добычи нефти и газа и других морских сооружений. Одним из наиболее эффективных способов защиты от коррозии корпусов в подводной части является способ электрохимической катодной защиты. Нашим институтом создан ряд анодов систем катодной защиты на основе биметалла платина-ниобий, отвечающих требованиям эксплуатации объектов морской техники.

Однако строительство мощных атомных ледоколов и стационарных недокуемых нефтегазодобывающих платформ на шельфе Северных и Дальневосточных морей, эксплуатирующихся в жестких ледовых условиях, потребовало создания анодов с существенно повышенной плотностью анодного тока, стойкостью платино-ниобиевого рабочего электрода в условиях поляризации с высокой плотностью анодного тока и увеличенным сроком службы при сниженном расходе платины [72–74].

Известно [75—77], что нанесение наноструктурированного платинового покрытия путем ионно-плазменного напыления платины на подложку из вентиляемых металлов (титан, ниобий) позволяет сформировать на атомном уровне пленку текстурированного платинового покрытия с заданной ориентацией граней с размерами напыляемых частиц до 5 нм. Исследования, проведенные институтом совместно с ОАО «Гиналмаззолото», показали, что электроды с наноструктурированным платиновым покрытием допускают анодную плотность тока до 10 000 А/м<sup>2</sup> и имеют в 3—4 раза больший срок службы по сравнению с поликристаллической платиной.

В настоящее время в ЦНИИ КМ «Прометей» разработан платинониобиевый анод, состоящий из рабочего ниобиевого электрода с текстурированным платиновым покрытием, полученным методом магнетронного напыления [77], который заформовывается в изоляционную основу из специального высокопрочного и водостойкого стеклопластика горячего отверждения с поверхностным слоем, химически стойким к активному хлору. Для эксплуатации в экстремальных ледовых условиях сформированный таким образом нанокомпозит дополнительно закрывается защитным листом из титанового сплава, защищенным от возможной электрокоррозии.

Эти системы катодной защиты будут устанавливаться на строящихся на отечественных верфях для ВМФ России и иностранного заказчика современных морских сооружениях, в т. ч. кораблях типа «Корвет», «Буян», «Молния», модернизируемом авианосце «Адмирал Горшков» и др. Система катодной защиты с нанотекстурированными металлокомпозитными анодами будет также установлена на строящейся ледостойкой платформе «Приразломная» (рис. 31, 32).

Широкое применение систем катодной защиты с такими наноструктурированными анодами обес-

печит возможность строительства недокуемых металлоемких морских сооружений со сроком службы 30 лет и более для освоения шельфа Арктики и Дальневосточных морей.

Аноды с наноструктурированным платиновым покрытием, помимо судостроения и флота, найдут широкое применение для изготовления электролизеров различного назначения, в гальванических производствах при извлечении металлов из промышленных стоков и их очистке, при создании магнитно-гидродинамических движителей, а также в решении ряда экологических проблем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основной целью ускоренного развития нанотехнологий является укрепление позиций России в группе государств — крупнейших производителей наукоемкой высокотехнологичной продукции, обеспечивающее занятие соответствующих сегментов формируемого рынка наноматериалов.

Эффективная реализация этой цели базируется на основе научно-технического задела в этой области, созданного ведущими материаловедческими центрами РФ, сохранившими уникальный потенциал.

2. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» имеет богатый опыт работ по созданию конструкционных материалов и композитов и функциональных покрытий для гражданской, военной и специальной техники.

Неотъемлемым условием успешного выполнения этих сложных задач является наличие в ЦНИИ КМ «Прометей» уникального научно-технического потенциала, современного технологического, диагностического и испытательного оборудования, квалифицированных научных и инженерных кадров.

В институте сохранен и, благодаря интенсивному притоку молодых специалистов с базовых кафедр, во многом приумножен научно-технический потенциал.

Накопленный опыт работ при создании конструкционных материалов, композитов и функционально-градиентных покрытий позволил институту экстраполировать имеющийся научно-технический задел для реализации нанотехнологий конструкционных материалов. В течение последних лет ведутся интенсивные исследования по созданию нанотехнологий и наноматериалов конструкционного класса.

Проводятся фундаментальные исследования по изучению научно-технических основ создания наноструктурированного состояния конструкционных материалов и прикладные исследования по управлению структурой и свойствами конструкционных наноматериалов с помощью новых нанотехнологий.

Для проведения широкомасштабных исследований конструкционных наноматериалов в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» оптимально сочетаются:

- крупная материаловедческая база, имеющая богатый опыт по созданию новых материалов в рамках важнейших инновационных проектов государственного значения;
- творческие контакты с крупнейшими отечественными университетами, выпускающими для решения этих проблем молодых специалистов высокого уровня;
- устойчивые корпоративные связи между отечественными и зарубежными исследователями и разработчиками в области фундаментальных и прикладных работ современного материаловедения и технологий;
- налаженная кооперация между государственными и частными предприятиями, наукой и производством, позволяющая существенно сократить цикл от начала разработки до ее коммерческой реализации;
- растущий научно-технический потенциал за счет высокого уровня квалификации научных кадров и интенсивного притока молодых специалистов с базовых кафедр;
- наличие уникального технологического, диагностического оборудования и испытательных стендов,

обеспечивающих проведение разработок на высоком научном уровне.

3. Это позволило институту за последнее время, в основном, в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.», успешно выполнить ряд интересных исследований фундаментального и прикладного характера по созданию конструкционных наноматериалов для:

- решения проблем водородной энергетики по получению, накоплению и хранению водорода;
- создание систем широкополосной электромагнитной защиты на основе нанокompозитов;

- разработки наноструктурированных износ- и эрозионно-стойких покрытий с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах и повышенными триботехническими характеристиками;

- разработки технологии получения наплавочных материалов с использованием нанопорошков для деталей и узлов, подверженных интенсивному износу;

- разработки технологии получения высокоэффективных узлов трения из анизотропных антифрикционных углепластиков и элементов из сферопластиков для глубоководных аппаратов;

- разработки электродных металломатричных нанокompозитов для

систем очистки гетерофазных сред и катодной защиты.

4. Реальная интенсификация работ по приоритетному направлению развития науки, технологии и техники РФ «Индустрия наносистем и материалы» возможна только за счет скоординированной государственной политики по этой проблеме, создания и развития эффективной исследовательской инфраструктуры путем модернизации экспериментальной, диагностической и технологической базы и проведения комплексных исследовательских работ по получению, обработке и исследованию структуры и свойств наноматериалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. М: Техносфера, 2006.
2. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Легостаев Ю.Л., Семичева Т.Г. // Основные аспекты создания и применения высокопрочной конструкционной стали. Вопросы материаловедения, 1999. №3 (20). С. 7—21.
3. Барахтин Б.К., Обуховский В.В. // Современная научно-методическая база структурных исследований — необходимый элемент материаловедческого плана. Вопросы материаловедения, 1999. №3 (20). С. 431—444.
4. Nesterova E.V., Rybin V.V. // Crystallographic TEM analysis of heavily deformed structures by the single reflection technique. Вопросы материаловедения, 2003. № 1(33). С. 151—163.
5. Калинин Г.Ю., Мушников С.Ю., Нестерова Е.В., Фомина О.В., Харьков А.А. // Исследования структуры и свойств высокопрочной азотистой стали 04X20H6Г11М2АФБ. Вопросы материаловедения, 2006. №1(45). С. 45—59.
6. Vacroix B., Nesterova E., Richard V., Teodosiu C. // Quantative evaluation of the microstructural features of the main texture components obtained after complex strain paths in low-carbon steels. Вопросы материаловедения, 2003. №1(33). С. 81—87.
7. Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. // Диагностика поверхности с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии. Заводская лаборатория, 1997. №5. С.10—27.
8. Kuznetsov P.A., G.Zvorygin R. and Bibikov S.B. // Atomic Force Microscopic Study of the Crystallization Kinetics of an Fe-Cu-Nb-Si-B Nanocrystalline Alloy and Electromagnetic Shielding Based on this Alloy. Russian Metallurgy (Metally). Vol.-2005. №6. P. 487—491.
9. Барахтин Б.К., Немец А.М. // Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения. СПб.: НПО «Профессионал», 2006. С. 490, ил.
10. Petzold J. // Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications J. Magn. Magn. Mater., vol. 242-245, 2002, pp. 84—89.
11. Yoshizawa, Y.S. Oguma, K. Yamauchi // New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine structure J. Appl. Phys., 64, 1988, pp. 6044—6046.
12. Herzer G. // Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets IEEE Transactions on Magnetics, vol. 25, № 5, 1989, pp. 3327—3329.
13. G. Herzer // Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. IEEE Transactions on Magnetics, vol. 26, № 5, 1990, pp. 1397—1402.
14. Кузнецов П.А., Зворыгин Р.Г., Бибилов С.Б. // Исследование на атомно-силовом микроскопе кинетики кристаллизации нанокристаллического сплава Fe-Cu-Nb-Si-B и создание на его основе систем электромагнитной защиты. Металлы. №6. 2005. С. 25—30.
15. Патент РФ «Магнитный и электромагнитный экран» // П.А. Кузнецов, Б.В. Фармаковский, А.Ю. Аскинази, Я.В. Орлова, Т.В. Песков (Россия). — №2274914; приоритет от 01.06.04.
16. Кузнецов П.А., Аскинази А.Ю., Лагутин М.В., Фармаковский Б.В., Никитина В.Н. и др. Материалы на основе аморфных магнитомягких сплавов как средство защиты человека от постоянных магнитных полей и магнитных полей частотой 50 Гц // В сб. трудов 8-й Российской научно-технической конференции по электромагнитной совместимости и электромагнитной безопасности (ЭМС-2004), 2004. С. 594—599.
17. Кузнецов П.А., Аскинази А.Ю., Фармаковский Б.В., Серда Г.Г., Миллер В.В., Никитина В.Н., Ляшко Г.Г. // Силовой кабель с защитным экраном из аморфных магнитомягких сплавов. Труды 6-го Международного симпозиума по электромагнитной совместимости и электромагнитной экологии, С.-Петербург, 21—24 июня, 2005. С. 68—70.
18. Материалы 5-го Международного симпозиума «Термодинамические и плазменные процессы в аэродинамике»// С.-Петербург, 19—21 июня 2006 г. С.-Петербург, «Ридиоавионика», 2006.
19. Фармаковский Б.В., Джуринский Д.В. // Исследования процесса нанесения покрытий из разнородных материалов на металлические подложки методом ХГДН. Вопросы материаловедения. 2003. №2 (34).
20. Горынин И.В., Рыбин В.В., Кузнецов П.А., Улин И.В., Фармаковский Б.В., Бахарева В.Е. // Наноматериалы конструкционного и функционального класса. Вопросы материаловедения, 2006.
21. Gorynin I.V. // Nanocomposites: advantages and perspectives. E-MRS IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting. Symposium A: Current trends in Nanoscience — from materials to application. Nice, France. May 29 — June 2, 2006.
22. Сераг В.М., Резников В.И., Дробышевский А.Е., Копылов В.И. // Известия Академии наук СССР. Металлы № I (1981). С.115—118.
23. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986.
24. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. // Mater. Sci. Eng. A168 (1993) 141—148.
25. Валиев Р.З., Александров И.В. // Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. Москва, 2000.
26. Horita Z., Furukawa M. at all. // Superplastic forming at high strain rates after severe plastic deformation. Acta materialia 48(2000) p.3633-3640;
27. Исламгалиев Р.К., Юнусова Н.Ф., Валиев Р.З. // Влияние режимов РКУП на сверхпластичность алюминиевого сплава 1420. ФММ, т. 94 (2002), №6. 2002. С. 88—98;
28. Перевезенцев В.Н., Чувилюев В.Н. и др. // Высокоскоростная сверхпластичность сплавов системы Al-Mg-Sc-Zr. Металлы, №1(2004). С. 36—43.
29. Гусев А.И.. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. С. 416.
30. Структура и свойства нанокристаллических материалов. // Сб. науч. тр. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 401.
31. Ефимова Ю.В. Метастабильные и неравновесные сплавы. М: Металлургия, 1988. С. 383.
32. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.Е. // Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2000. С. 360.
33. Папырин А.Н., Болотина Н.П., Боль А.А. и др. // Новые материалы и технологии. Теория и практика упрочнения материалов в экстремальных процессах. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1992. С. 200.

34. Клинков С.В., Косарев В.Ф. // Моделирование адгезионного взаимодействия частиц с преградой при газодинамическом напылении. Физическая мезомеханика, 2002, Т.5, №3. С. 27—35
35. Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н. // Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование процесса напыления. ПМТФ, 1998. Т.39. №2, С. 182—188.
36. Дж. Конвей, Н. Слоэн. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1991. Т.1. С. 413.
37. Медведев Н.Н. . Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. РАН, Сиб. отд-ние, РФФИ, Институт химической кинетики и горения СО РАН. Новосибирск: НИЦ ОИГГМ СО РАН, Издательство СО РАН, 2000. С. 214.
38. Материалы 5-го Международного симпозиума // Термодинамические и плазменные процессы в аэродинамике С.-Петербург, 19—21 июня 2006 г., С.-Петербург, «Ридноавионика». 2006.
39. Фармаковский Б.В., Джурицкий Д.В. // Исследования процесса нанесения покрытий из разнородных материалов на металлические подложки методом ХГДН. Вопросы материаловедения. 2003. №2 (34).
40. Патент РФ «Способ нанесения функциональных покрытий с высокими адгезионными свойствами». Фармаковский Б.В., Васильев А.Ф., Джурицкий Д.В. (Россия). № 22285746 от 27.07.04 г.
41. Горьнин И.В., Карзов Г.П., Галяткин С.Н., Михалева Э.И., Морозовская И.А. // Антикоррозионная наплавка. Опыт применения и пути совершенствования. Вопросы материаловедения, 2005. № 2 (42). С. 129—143.
42. Вайнерман А.Е., Кирилин Э.Ф., Рыбин В.В., Чумакова И.В., Шекалов Б.И. // Проблемы и достижения в области создания медных сплавов, присадочных материалов и технологии сварки и наплавки для изделий судового машиностроения. Вопросы материаловедения, 1999. №3 (20). С. 241—260.
43. Баранов А.В., Вайнерман А.Е., Чумакова И.В. // Создание присадочных материалов и технологических процессов сварки и наплавки медных сплавов и разнородных металлов. Вопросы материаловедения, 2005. №2 (42). С. 148—162.
44. Панин В.Е., Белюк С.И., Дураков В.Г., Прибытков Г.А., Ремпе Н.Г. // Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий. Сварочное производство, 2000. №2. С. 34—38.
45. Вайнерман А.Е., Беляев Н.В. // Аргонодуговая наплавка порошков на основе карбида вольфрама на сталь для получения износостойких покрытий. Вопросы материаловедения . 2002. № 2 (30). С. 43—46.
46. Гнюсов С.Ф., Маков Д.А., Дураков В.Г. // Получение износостойких композиционных покрытий с мультимодальным распределением упрочняющей фазы. СПб.: Сварка и контроль. Материалы докладов 24-й научнотехнической конференции сварщиков Урала и Сибири 16-18 марта 2005 г. Челябинск. 2005. С. 74—82.
47. Hughes J.E. // Sheet metal industries. (Jan. 1954). pp. 52—60
48. Fonda R.F., Binget J.F., Colligan K.J., Development of grain structure during friction stir welding. // Scripta materialia 51 (2004). 243—248.
49. Горьнин И.В. // Нанокompозиты: преимущества и перспективы. Technopolis 2006. XXI. С. 20—21.
50. Рубин М.Б., Бахарева В.Е. Подшипники в судовой технике. Справочник. М.: Судостроение. 1987.
51. Рыбин В.В., Кузнецов П.А., Улин И.В., Фармаковский Б.В., Бахарева В.Е. // Наноматериалы конструкционного и функционального класса. Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 169—178.
52. Рыбин В.В., Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Анисимов А.В. // Антифрикционные углепластики в машиностроении. Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 178—191.
53. Абозин И.Ю., Бахарева В.Е., Рыбин В.В. // Разработка физико — химических основ и создание антифрикционных высокопрочных полимерных композитов. Вопросы материаловедения. 2001. №2 (26). С. 9—21.
54. Поляков С.А., Хазов С.П. // Нанотехника в трибологии. Нанотехника. 2006. № 1 (5). С. 42—52.
55. Безрук А.И., Хорева Г.Б. // Углеродные волокна как пример самоармированных композитов. Механика композиционных материалов. 1982. №3. С. 15—18.
56. Difendorf R.I., Takarsky E. // High-performance carbon fibres. Polymer Eng.Sci. 1975. Vol.15. №3. P. 150—159.
57. Bennet S.C., Johnson D.I. Electron-microscope studies of structural heterogeneity in PAN-based carbon fibres // Carbon. 1979. Vol.17. P. 25—39.
58. Межиковский С.М. // Достижения и проблемы физико-химии полимеризационноспособных олигомеров акрилового ряда и их превращений в сетчатые полимеры. Обзор. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т.29. № 8. С. 1571—1580.
59. Cuthrell R.E. // Epoxy Polymers. Part 3. Factors affecting the cure. Journal of Applied Polymer Science. 1968. Vol. 147. №12. P. 955—967.
60. Деев И.С., Кобец Л.П. // Микроструктура эпоксидных матриц. Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 3—8.
61. Хозин В.Г. // Усиление эпоксидных полимеров. Казань, ПИК «Дом печати». 2004. С. 446.
62. Пул Ч., Оуэнс Ф. // Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М. Техносфера. 2006. С. 336.
63. Кобаяси Н.. // Введение в нанотехнологию. М. Бином. Лаборатория знаний. 2007. С. 134.
64. Патент РФ №2181128 МКИ СО8L 63/00, Антифрикционная наполненная композиция и способ ее получения. Абозин И.Ю., Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Панфилов Н.А., Петрова Л.В. и др. опубли. 2002 . БИ №10.
65. Патент РФ №2188834 МКИ СО7L 63/00, Антифрикционная композиция. Абозин И.Ю., Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Рыбин В.В. и др. опубли. 2002. БИ №25.
66. Ушков С.С., Николаев Г.И., Михайлов В.И., Матвеев Г.В., Хесин Ю.Д. // Конструкционные материалы для глубоководных аппаратов. Судостроение. №5. 2004. С. 110.
67. Седлецкий Р.В., Николаев Г.И.. // Вопросы материаловедения. №1(18) (1999). С. 35—54.
68. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов: «Материалы и нанотехнология». 2003. г. Казань. Седлецкий Р.В., Николаев Г.И. С. 379, 380.
69. Третья Всероссийская конференция (с международным участием). «Химия поверхности и нанотехнология». Седлецкий Р.В., Николаев Г.И. С.-Петербург, Хилово. 2006. Тезисы. С. 130.
70. Седлецкий Р.В., Матвеев Г.В., Николаев Г.И. // Силановый аппрет и его влияние на некоторые физические и физико-механические характеристики сферопластиков. Вопросы материаловедения. 1995. № 3. С. 58—74.
71. Седлецкий Р.В., Матвеев Г.В., Николаев Г.И. // О некоторых закономерностях адгезионного взаимодействия на границе раздела стекломикросферы — полимерная матрица и их влияния на водостойкость и прочностные характеристики сферопластиков. Судостроительная промышленность. Сер. Металловедение. 1991. Вып. 17. С. 70—78.
72. Кузьмин Ю.Л. и др. // Катодная защита ледоколов и судов ледового плавания// Технология судостроения.1984. №5.
73. Кузьмин Ю.Л. // Особенности расчета систем катодной защиты судов ледового плавания. Технология судостроения. 1990. №3.
74. Кузьмин Ю.Л., Медяник Т.Е. // Электрохимическая и комплексная защита ледостойких платформ для добычи нефти и газа на шельфе арктических морей от коррозии. Вопросы материаловедения. 1996. № 2 (5).
75. Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б., Седелников Н.Г., Фатюшин А.М. // Малоизнашиваемые аноды с текстурированным платиновым покрытием. «Электрохимия». 1992. №5 (28).
76. Небурчилова Е.Б.Касаткин Э.В., Каплан Г.И. Ждан П.А. // Влияние кристаллографической структуры поверхности платины на ее электрокаталитическую активность и адсорбционные свойства в процессе электросинтеза. Электрохимия. 1989. №9 (25).
77. Минайчев В.Е. и др. // Магнетронные распылительные устройства. Обзоры по электронной технике.1979. №659.