



Организация
Объединенных Наций по
вопросам образования,
науки и культуры



Международный
центр компетенций
в горнотехническом образовании
под эгидой ЮНЕСКО

**Международная специальная краткосрочная программа
Международного центра компетенций в горнотехническом
образовании под эгидой ЮНЕСКО**

**РАЗРАБОТАНА В РАМКАХ СОДЕЙСТВИЯ ЭКСПОРТА
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ УСЛУГ**

**«ПЛАЗМЕННЫЕ (ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ)
НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ
СТРУКТУР»**

Уровень программы: общий

Форма обучения: очная

Объем программы: 68 часов

**Руководитель
программы:**

д.т.н. А.Г. Сырков

**Составитель
программы:**

д.т.н. А.Г. Сырков



ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

1 Общие положения

1.1 Цель подготовки:

Цель программы – приобретение теоретических знаний и практических навыков применения плазменных нанотехнологий и технологий, основанных на принципах молекулярного наслаивания и химической сборки твердых веществ и материалов.

1.2 Основные задачи программы:

- **получение дополнительных знаний в области** применения плазменных нанотехнологий, а также химико-физических основ получения наноматериалов и наноструктур методами молекулярного наслаивания и химической сборки твердых веществ.
- **получение дополнительных знаний в области** лабораторных методов исследований нанообъектов и систем с их применением.

1.3 Категория слушателей:

Студенты и аспиранты, обучающиеся по направлениям подготовки, связанным с получением новых функциональных материалов, использованием плазменных нанотехнологий, анализом различных наноструктур, использованием низкоразмерных структур в минерально-сырьевом комплексе.

1.4 Планируемые результаты обучения

Перечень дополнительных профессиональных компетенций, качественное изменение которых осуществляется в результате реализации программы обучения:

- знание фундаментальных законов, лежащих в основе процессов получения наноматериалов и их применения в нефтепереработке и в горном деле;
- владение методами лабораторных исследований наноматериалов и наноструктур.
- способность анализировать и выполнять обработку полученных экспериментальных результатов;
- способность подбирать наноматериалы и технологии их получения для решения конкретных инженерных задач;
- знание основных методов нанотехнологий и исследования свойств наноструктур;
- знание основ плазменных нанотехнологий.

1.5 Требования к результатам освоения программы:

С целью достижения указанных в пункте 1.4 дополнительных профессиональных компетенций, слушатели в процессе освоения Краткосрочной программы должны:

Получить знания по вопросам:

- изучения основных физических явлений, фундаментальных понятий, законов и теорий, лежащих в основе современных нанотехнологий;
- применения плазменных нанотехнологий в минерально-сырьевом комплексе;
- современные методы исследования наноструктур;
- возможности применения наноструктурированных материалов в минерально-сырьевом комплексе;
- методы молекулярного наслаивания и твердотельного гидридного синтеза;
- основные химические и физико-химические методы нанотехнологий;

Развить умения:

- планирования и проведения физических и химических экспериментов по оценке строения, состава и химико-физических характеристик наноструктур;

- анализировать основные процессы, происходящие при получении наноструктур и на их основе анализировать характеристики конечного продукта.
- проведения основных процедур предварительной подготовки материалов для синтеза и модифицирования;
- анализа и выполнения обработки полученных экспериментальных результатов.
- подбирать наноматериалы и технологии их получения для решения;
- применять полученные знания и представлять их в виде доклада.

Приобрести навыки:

- овладения методами нанотехнологий, освоение приемов и методов решения конкретных инженерных задач с применением нанотехнологических подходов
- использования методов молекулярного наслаивания и твердотельного гидридного синтеза для модификации и получения новых наноструктурированных объектов;
- получения наноструктур с заданными свойствами;
- владения современной научной аппаратурой и методами исследований, формирование навыков проведения нанотехнологического эксперимента и умения оценить степень достоверности результатов, полученных в процессе экспериментального и теоретического исследования.
- использования знаний о наноматериалах, их свойствах, характеристиках;
- аналитики процессов химической сборки и атомно-слоевого осаждения материалов.

1.6. Календарный учебный график

Условные обозначения:

Теоретическое обучение	час
Итоговая аттестация	ИА

Форма обучения	Дни недели/ауд.час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Очная	-	2	8	8	8	8	-	-	6	8	8	6, ИА

1.7. Учебный план:

№	Наименование модуля	Всего часов	В том числе			
			Лекции	Практические занятия	Самостоятельная работа	Итоговая аттестация
1	Введение.	2	2	-	-	-
2	Модуль 1. Основы нанотехнологии	12	8	4	-	-
3	Модуль 2. Плазменные нанотехнологии	16	10	6	-	-
4	Модуль 3. Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.	10	6	4	-	-
5	Модуль 4. Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение	22	12	10	-	-

№	Наименование модуля	Всего часов	В том числе			
			Лекции	Практические занятия	Самостоятельная работа	Итоговая аттестация
	наноструктурированных материалов.					
6	Итоговая аттестация	6	-	-	4	2
	Всего	68	38	24	4	2

1.8 Объем программы и виды учебной работы:

Вид учебной работы	Часы
Лекционные занятия	38
Практические занятия	24
Лабораторные занятия	-
Итоговая аттестация	2
Всего очных занятий	64
Самостоятельная работа, включая подготовку к итоговой аттестации	4
Общий объем программы	68

2. Содержание обучения:

2.1 Содержание обучения по программе:

Наименование разделов профессионального модуля, тем	Содержание учебного материала	Объем часов
Введение.	<ul style="list-style-type: none"> • Современное состояние минерально-сырьевого комплекса; • Основные сферы использования нанотехнологий (химическая, энергетическая, металлургическая и др.); • Новые перспективные технологии применения нанотехнологий и получения наноматериалов. 	2
Модуль 1. Основы нанотехнологии	<ul style="list-style-type: none"> • Понятия о нанотехнологиях и наноматериалах; • Основные тенденции развития нанотехнологий. • Методы получения наноматериалов. • Основы терминологии. 	12
Модуль 2. Плазменные нанотехнологии	<ul style="list-style-type: none"> • Плазменные нанотехнологии в современной энергетике. • Явление фазового перехода мелкодисперсного углерода в графеновую структуру под действием низкотемпературной плазмы. 	16

Наименование разделов профессионального модуля, тем	Содержание учебного материала	Объем часов
Модуль 3. Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.	<ul style="list-style-type: none"> • Метод молекулярного наслаивания (химической сборки). • Твердотельный гидридный синтез металлических материалов. • Нанесенные металлические катализаторы, наполнители, сорбенты. • Наноструктурированные защитные покрытия на металлах. • Пятое состояние вещества (БЭК). 	10
Модуль 4. Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов.	<ul style="list-style-type: none"> • Исследование и внедрение наноструктурированных смазок. Антифрикционные свойства наноструктурированных порошков. Смазывающие наноингибиторы коррозии. • Синтез наноструктурированных нанесенных металлических катализаторов для крекинга нефтепродуктов. Защита от коррозии внутренних поверхностей труб нефтепроводов и промышленных реакторов нефтехимического синтеза, наноприсадки к промышленным маслам. • Приборы и методы контроля характеристик химико-физических и механических свойств полученных наноструктур и модифицированных материалов. • Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии. Сканирующий и атомно-силовой микроскопы. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия. 	22

2.2. Рабочие программы дисциплин (модулей) – представлены в Приложении 1 к образовательной программе.

2.3. Формы аттестаций по программе:

Для оценки качества усвоения знаний и умений предусмотрены текущий, промежуточный и итоговый виды контроля.

Текущий контроль успеваемости осуществляется на основе тестов, которые содержат контрольные вопросы по каждому изучаемому модулю и должны быть сданы обучающимися в ходе учебного периода.

Форма итоговой аттестации по программе – зачет.

К зачету допускаются только те слушатели, которые успешно сдали все тесты по изученным модулям.

2.4 Оценочные материалы:

Примерный перечень вопросов для подготовки к тестам и зачету:

1. Что такое наноматериалы?
2. Какое агрегатное состояние наноматериалов получило наибольшее распространение на практике?

3. Что такое нанокластер? В каких пределах находится размер нанокластера?
4. Что такое наночастица? В каких пределах находится характерный размер частицы?
5. Дайте определение понятия нанокристаллы.
6. Что такое наноструктура? Какие подходы применяют в классификации наноструктур?
7. Что такое нанообъекты?
8. Что такое нанокompозиты? Чем могут различаться композиционные материалы?
9. Назовите определение наносистемы.
10. Перечислите особенности, характерные для наносистем.
11. Что такое нанотехника?
12. В чем суть научного открытия в области графеновых наноструктур, сделанного в СПбГУ?
13. Какова роль плазменных технологий в открытом явлении превращения мелкодисперсного углерода в наноструктуры?
14. В чем суть метода молекулярного наслаивания?
15. Какие принципы необходимо соблюдать для осуществления молекулярного наслаивания?
16. В чем суть твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов как метода термохимической стабилизации поверхности последних?
17. Какие требования предъявляются к гидридам, используемым в ТГС?
18. В чем принципиально отличаются механизмы молекулярного наслаивания на металлах от твердотельного гидридного синтеза металлов?
19. Назовите основные разновидности наноматериалов.
20. На какие физико-механические свойства наноматериалов оказывает влияние структурного состояния зерна?
21. Какими размерами зерен (слоев, включений, пор) характеризуются наноматериалы?
22. Каковы особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах?

2.4.1 Критерии оценивания

Критерии оценок промежуточной аттестации

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение более 50 % занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение курса выполнил работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

Критерии оценок итоговой аттестации: примерная шкала оценивания знаний по выполнению заданий зачета:

Оценка	
Не зачтено	Зачтено
Посещение менее 50 % лекционных и практических занятий	Посещение не менее 50 % лекционных и практических занятий
Обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы	Обучающийся хорошо знает материал, грамотно и по существу излагает его, допуская некоторые неточности в ответе на вопрос.
Не умеет находить решения большинства предусмотренных программой обучения заданий	Уверенно находит решения предусмотренных программой обучения заданий
Большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено	Предусмотренные программой обучения задания успешно выполнены

2.5. Учебно-методические материалы (в том числе конспекты лекций) – представлены в Приложении 2 к образовательной программе.

2.6. Вид документа, подтверждающий прохождение обучения:

После успешного окончания обучения выдается сертификат о прохождении Международной специальной краткосрочной программы под эгидой Международного центра ЮНЕСКО: «Плазменные (химико-физические) нанотехнологии получения низкоразмерных структур».

3 Организационно-педагогические условия реализации программы:

3.1 Материально-технические условия реализации программы:

Для реализации программы используются: 1 компьютерный класс (236 - ИК), переносная мультимедийная аппаратура, учебные лаборатории (233, 234 - ИК) кафедры общей и технической физики, лаборатория кафедры автоматизации технологических процессов и производств (6103 – УЦ1). В рамках образовательной программы используется запатентованная установка для проведения твердотельного гидридного синтеза, реактор для проведения синтеза в килограммовых количествах, трибологический стенд (ДМ-29М), специальный программный комплекс в среде LabView, для контроля трибологических характеристик, аналитические весы.

3.2. Кадровое обеспечение образовательного процесса по программе:

№	Фамилия, Имя, Отчество	Образование (вуз; год окончания; специальность)	Должность, ученая степень, звание, стаж работы в данной или аналогичной области, лет	Количество научных и учебно-методических публикаций
Руководитель программы				
1	Сырков Андрей Гордианович	Ленинградский ордена Октябрьской революции и ордена Трудового Красного Знамени технологический институт им. Ленсовета., 1979 г., химическая технология электровакуумных материалов	Горный университет, профессор кафедры общей и технической физики, профессор, д.т.н., 36 лет	Более 150

№	Фамилия, Имя, Отчество	Образование (вуз; год окончания; специальность)	Должность, ученая степень, звание, стаж работы в данной или аналогичной области, лет	Количество научных и учебно-методических публикаций
Профессорско-преподавательский состав программы				
2	Мустафаев Александр Сеит-Умерович	Ленинградский государственный университет, 1965 г., оптика	Горный университет, Заведующий кафедрой общей и технической физики, профессор, д.ф.-м.н., 50 лет	Более 200
3	Грабовский Артем Юрьевич	Новосибирский государственный технический университет, 2010, теплофизика металлургических процессов	Горный университет, доцент кафедры общей и технической физики, к.ф.-м.н., 10 лет	Более 35
4	Силиванов Михаил Олегович	Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014 , химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов	Горный университет, ассистент кафедры общей и технической физики, к.х.н., 6 лет	Более 20

Приложение 1
к образовательной программе –
«Международная специальная краткосрочная
Программа под эгидой Международного центра ЮНЕСКО
«Плазменные (химико-физические) нанотехнологии
получения низкоразмерных структур»

**Рабочая программа модуля
«Введение»**

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	<i>Введение</i>	2	2	–	–	–

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
1	Введение	2	1) Знать основные возможности применения нанотехнологий в минерально-сырьевом и энергетическом комплексах; 2) Уметь находить информацию о различных нанотехнологиях и областях их применения; 3) Владеть способами обработки информации о нанотехнологиях.

3. Содержание дисциплины (модуля)

**Введение
(2 час.)**

Модуль включает 2 часа лекции заведующего кафедрой и специалистов кафедры.

Содержание лекции.

Современное состояние минерально-сырьевого и энергетического комплексов. Основные проблемы предприятий данных сфер и возможности их решения с помощью нанотехнологий. Основные виды нанотехнологий. Возможности использования наноматериалов.

Основные сферы применения нанотехнологий. Примеры предприятий и готовых разработок с использованием нанотехнологий. Основные сферы использования нанотехнологий (химическая, энергетическая, металлургическая и др.).

Новые перспективные технологии применения нанотехнологий и получения наноматериалов. Особые тенденции развития в нанотехнологий в России.

4. Перечень занятий семинарского типа

Семинарские занятия для данного модуля не предусмотрены.

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

По итогам изучения модуля «Введение» контроль и промежуточная аттестация не предусмотрены.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

Для модуля «Введение» использование учебно-методической литературы не предусмотрено.

Рабочая программа модуля «Основы нанотехнологии»

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	<i>Модуль. Основы нанотехнологии</i>	12	8	4	–	текущий
1.1.	<i>Основы нанотехнологии</i>	2	2	–	–	–
1.2.	<i>Физические методы нанотехнологий</i>	4	2	2	–	–
1.3.	<i>Химико-физические нанотехнологии и наноматериалы</i>	2	2	-	–	–
1.4.	<i>Профессор Санкт-Петербургского Горного института П.П. Веймарн – основоположник науки о нанотехнологиях</i>	4	2	2	–	–

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
1	Основы нанотехнологии	12	1) Знать фундаментальные законы, лежащих в основе процессов получения наноматериалов и их применения в нефтепереработке и в горном деле; 2) Уметь анализировать информацию в области наноматериалов; 3) Владеть знаниями о композиционных материалах для плазменной энергетики.

3. Содержание дисциплины (модуля)

Основы нанотехнологии

(12 час.)

Модуль включает 8 часа лекций, 4 часа практических занятий.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: изучение основ нанотехнологии.

В данный раздел включены:

– лекции «Основы нанотехнологии», «Физические методы нанотехнологий», «Химико-физические нанотехнологии и наноматериалы», «Профессор Санкт-Петербургского Горного института П.П. Веймарн – основоположник науки о нанотехнологиях»;

– практические занятия «Физические методы нанотехнологий», «Творческое наследие П.П. Веймарна и его развитие в современных исследованиях Горного университета»;

Содержание лекций, практических занятий:

Сведения об основах нанотехнологий. Основные понятия и определения. Наноматериалы, наночастицы, нанокристаллы, наноструктуры и пр. Нанообъекты и нанокомпозиты. Функциональные наносистемы. Нанотехника, нанодиагностика, наносистемная техника. Нанoeлектроника. Наноструктурированные материалы.

Методы получения наноструктурированных материалов. Нанотрибология. Наноструктурированный металлический материал. Композитные материалы. Функциональные материалы. Кластеры. Физические и физико-химические методы получения материалов. Восстановление металлов. Получение наноструктур из растворов. Химическое осаждение металлов при восстановлении.

Основы методов молекулярного наслаивания и твердотельного гидридного синтеза. Смазывающие и защитные пленки.

История возникновения науки о наноматериалах. Этапы развития. Научные школы. Основоположник науки о нанотехнологиях – профессор П.П. Веймарн. Дисперсоидология. Основные законы дисперсоидологии. Программы обучения нанотехнологиям.

4. Перечень занятий семинарского типа

№ темы	Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
1	Физические методы нанотехнологий	практическое занятие	2
2	Творческое наследие П.П. Веймарна и его развитие в современных исследованиях Горного университета	практическое занятие	2

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

Вопросы для текущего контроля успеваемости:

1. Что такое наноматериалы?
2. Какое агрегатное состояние наноматериалов получило наибольшее распространение на практике?
3. Что такое нанокластер? В каких пределах находится размер нанокластера?
4. Что такое наночастица? В каких пределах находится характерный размер частицы?

5. Дайте определение понятия нанокристаллы.
6. Что такое наноструктура? Какие подходы применяют в классификации наноструктур?
7. Что такое нанообъекты?
8. Что такое нанокompозиты? Чем могут различаться композиционные материалы?
9. Назовите определение наносистемы.
10. Перечислите особенности, характерные для наносистем.
11. Что такое нанотехника?

Критерии оценок промежуточной аттестации (зачета)

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение не менее 50 % практических занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение семестра выполнил творческую работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % практических занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

1. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А. Основы нанотехнологии: Учебник / 2-е изд., - Москва :БИНОМ. Лаб. знаний, 2017. - 400 с.
2. Старостин В. В. Материалы и методы: учебное пособие / В. В. Старостин. - 3-е изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. - 431 с
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 164 с.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Наука-Физматлит, 2007. – 416 с.
5. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. – 336 с.
7. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии: Учебник, М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 397 с. гриф УМО
8. Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240 с.
9. Корсаков В.Г., Сырков А.Г., Велютин Л.П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб.: РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)), 2002. – 64 с.

**Рабочая программа модуля
«Плазменные нанотехнологии»**

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	<i>Модуль. Плазменные нанотехнологии</i>	16	10	6	–	текущий
1.1.	<i>Плазменные технологии. Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе</i>	4	2	2	–	–
1.2.	<i>Плазменные нанотехнологии в современной нетрадиционной энергетике</i>	2	2	–	–	–
1.3.	<i>Электроды на основе наноструктур в термоэмиссионных приборах</i>	4	2	2	–	–
1.4.	<i>Открытие явления фазового перехода аморфного углерода в графеноподобную структуру под действием низкотемпературной плазмы</i>	4	2	2	–	–
1.5.	<i>Перспективы создания эффективных энергетических установок на основе графена, интеркалированного цезием</i>	2	2	–	–	–

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
1	Плазменные нанотехнологии	16	1) Знать основы плазменных нанотехнологий; 2) Уметь анализировать свойства низкотемпературной плазмы; 3) Владеть знаниями о методах характеристики плазменных нанопокровов.

3. Содержание дисциплины (модуля)

Плазменные нанотехнологии.

(16 час.)

Модуль включает 10 часов лекций, 6 часов практических занятий.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: Приборы для анализа состава и строения наноструктур.

В данный раздел включены:

– лекции «Плазменные технологии. Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе», «Плазменные нанотехнологии в современной нетрадиционной энергетике», «Электроды на основе наноструктур в термоэмиссионных приборах», «Открытие явления фазового перехода аморфного углерода в графеноподобную структуру под действием низкотемпературной плазмы», «Перспективы создания эффективных энергетических установок на основе графена, интеркалированного цезием».

– практические занятия «Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе»; «Получение графитовых структур с низкой работой выхода», «Практическая значимость открытия в области графеновых структур, сделанного в СПбГУ, для минерально-сырьевого комплекса».

Содержание лекций, практических занятий.

Плазменные нанотехнологии. Основные понятия плазменных нанотехнологий. Плазма. Работа выхода электронов коллектора в среде низкотемпературной цезиевой плазмы. Ридберговское вещество. Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе. Получение графитовых структур с низкой работой выхода Термоэмиссионные преобразователи.

Графитовые наноструктуры. Плазменные нанотехнологии в современной энергетике. Явление фазового перехода мелкодисперсного углерода в графеновую структуру под действием низкотемпературной плазмы. Практическая значимость открытия в области графеновых структур, сделанного в СПбГУ, для минерально-сырьевого комплекса

4. Перечень занятий семинарского типа

№ темы	Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
1	Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе	практическое занятие	2
2	Получение графитовых структур с низкой работой выхода	практическое занятие	2
3	Практическая значимость открытия в области графеновых структур, сделанного в СПбГУ, для минерально-сырьевого комплекса	практическое занятие	2

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

Вопросы для текущего контроля успеваемости:

1. В чем особенность плазменных нанотехнологий?
2. Что такое плазма?
3. Как определяется работа выхода электронов коллектора в среде низкотемпературной цезиевой плазмы?

4. Что такое ридберговское вещество?
5. Принцип работы термоэмиссионных преобразователей?
6. В чем особенность графеноподобных структур?
7. Что такое интеркаляция?
8. В чем суть эффекта интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе?
9. Что такое графитовые наноструктуры?
10. В чем суть научного открытия в области графеновых наноструктур, сделанного в СПбГУ?
11. Какова роль плазменных технологий в открытом явлении превращения мелкодисперсного углерода в наноструктуры?

Критерии оценок промежуточной аттестации (зачета)

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение не менее 50 % практических занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение семестра выполнил творческую работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % практических занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

1. Сырков А.Г., Бажин В.Ю., Мустафаев А.С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты. – СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – 244 с.
2. Мустафаев А.С. Композиционные материалы для систем плазменной энергетики нового поколения / Р.С. Смердов, А.С. Мустафаев, Ю.М. Спивак, А.Ю. Грабовский, В.А. Мошников // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.152-155.
3. Мустафаев А.С., Грабовский А.Ю. Дистанционная диагностика неравновесной плазмы // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.156-160.
4. Mustafaev A.S. Porous Silicon And Graphene-Based Nanostructures For Novel Solar Energy Systems / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. P. 012038.
5. Mustafaev A.S.U. Composite Nanostructured Materials For Plasma Energetic Sysytem / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Smart Nanocomposite's Letters. USA. 2018. P. 107-113.
6. Сигов А.С. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Ионно-плазменные технологии.: учебное пособие / А.С. Сигов, В.И. Иванов, П.А. Лучников, А.П. Суржиков. – М.: Издательство «Юрайт», 2018. – 270 с.
7. Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники. СПб. : СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2007. – 68 с.
8. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах. СПб. : Изд. СПбГЭТУ ЛЭТИ, 1998. – 56 с.

**Рабочая программа модуля
«Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса»**

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	Модуль. Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.	10	6	4	–	текущий
1.1.	<i>Роль нанотехнологии в минерально-сырьевом комплексе</i>	2	2	–	–	–
1.2.	<i>Молекулярное наслаивание и химическая сборка новых материалов</i>	4	2	2	–	–
1.3.	<i>Наноструктурированные высокогидрофобные металлы для минерально-сырьевого комплекса</i>	4	2	2	–	–

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
1	Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.	10	1) Знать основные химические и физико-химические методы нанотехнологий; 2) Уметь подбирать наноматериалы и технологии их получения для решения конкретных инженерных задач; 3) Владеть основными терминами для процессов химической сборки и атомно-слоевого осаждения материалов.

3. Содержание дисциплины (модуля)

Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.

(10 час.)

Модуль включает 6 часов лекций, 4 часа практических занятий.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса.

В данный раздел включены:

– лекции «Роль нанотехнологии в минерально-сырьевом комплексе», «Молекулярное наслаивание и химическая сборка новых материалов», «Наноструктурированные высокогидрофобные металлы для минерально-сырьевого комплекса».

– практическое занятие «Установки для лабораторного и опытно-промышленного получения наноструктурированных металлов», «Твердотельный гидридный синтез наноструктурированных металлов»;
Содержание лекций и практических занятий.

Основные применения наноматериалов в минерально-сырьевом комплексе. Фуллерены. Нанотрубки. Шунгиты. Использование шунгитов в производстве алюминия. Коэффициент стойкости при электролизе. Коррозионная стойкость. Защита углеграфитовой футеровки и электродов металлургических агрегатов с помощью нанотехнологий. Формирование защитных металлокарбонатов (интеркалированных) структур в поверхностном слое электрода. Формирование защитных нанослоев нитрида и/или оксида алюминия на поверхности электрода. Повышение стойкости футеровки. Использование нанодисперсных отходов производства технического кремния в различных отраслях промышленности. Применение нанодисперсных отходов производства технического кремния в различных отраслях промышленности. Влияние степени переохлаждения при разливке лигатуры $AlCr_{15}$ на выделение труднорастворимых интерметаллидных фаз Al_4Cr и $Al_{11}Cr_2$.

Метод молекулярного наслаивания (химической сборки). Основные принципы метода молекулярного наслаивания. Твердотельный гидридный синтез металлических материалов. Метод ионного наслаивания. Нанесенные металлические катализаторы, наполнители, сорбенты. Наноструктурированные защитные покрытия на металлах.

4. Перечень занятий семинарского типа

№ темы	Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
1	Твердотельный гидридный синтез наноструктурированных металлов	практическое занятие	2
2	Установки для лабораторного и опытно-промышленного получения наноструктурированных металлов	практическое занятие	2

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

Вопросы для текущего контроля успеваемости:

1. В чем суть метода молекулярного наслаивания?
2. Зачем необходимо удалять физически адсорбированные реактанты при осуществлении каждого цикла молекулярного наслаивания?
3. Какова роль гидроксильных групп на поверхности силикагеля в формировании оксидных нанослоев при их синтезе методом молекулярного наслаивания на силикагеле?
4. Со сколькими функциональными группами подложки может реагировать одна молекула тетрахлорида титана и от чего это зависит?
5. Для чего нужно структурное соответствие между поверхностью исходной твердой подложки и молекулой хемосорбирующегося соединения?
6. Какие принципы необходимо соблюдать для осуществления молекулярного наслаивания?
7. В чем суть твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов как метода термохимической стабилизации поверхности последних?
8. Какими поверхностными явлениями сопровождается восстановление металла в ходе ТГС?
9. На каких исходных твердых соединениях металлов отработан ТГС?

10. Какие требования предъявляются к гидридам, используемым в ТГС?
11. Какие возможности для создания новых твердых материалов с необычными свойствами открывает последовательное восстановление металла парами метилдихлорсилана и метаном в условиях ТГС?
12. В чем принципиально отличаются механизмы молекулярного наплавления на металлах от твердотельного гидридного синтеза металлов?

Критерии оценок промежуточной аттестации (зачета)

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение не менее 50 % практических занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение семестра выполнил творческую работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % практических занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

1. Сырков А. Г., Бажин В. Ю., Мустафаев А. С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты : учеб. пособие / под ред. проф. Н. Р. Прокопчука – СПб. : Изд-во «Политех-Пресс», 2019. –244 с.
2. Сырков А. Г. Элементы физики поверхности и нанотехнология. Учение и законы Веймарна. – СПб : Изд-во Политехн. ун-та, 2018. – 207 с.
3. Баранова Н. В. Адсорбционное модифицирование металлизированных материалов / В. М. Кареев, С. А. Темникова, Л. И. Ворончихина // Цветные металлы. – 2005. – № 9. – С. 50–54.
4. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Сычев М. М. [и др.]. СПб. : Химиздат, 2016. – 276 с.
5. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с.
6. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. М. : Физматлит, 2003. – 592 с.
7. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. – 256 с.
8. Сырков А. Г. Поверхностные реакции химической металлизации гидрид- и гидроксилкремнеземистых веществ с участием хлоридов элементов ($\text{Э} = \text{Fe}, \text{W}, \text{Al}$) и водорода // Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Ленинград: ЛГУ, 1984. – 16 с.
9. Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб : Изд. УНЦХ СПбГУ, 2008. – 219 с.
10. Рожкова Н. Н. Влияние модифицирования ПАВ дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов // Дисс... к.т.н. Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 1991. – 154 с.

11. Сырков А.Г. Нанотехнология и наноматериалы для минерально-сырьевого комплекса. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 130 с.
12. Сизяков В. М., Бажин В. Ю. Технологические и методологические основы получения алюминия на мощных электролизерах. СПб: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2011. – 130 с.
13. Полях О. А., Руднева В. В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. – т. 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г. В. Галевский – М. : Флинта : Наука, 2007.
14. Сырков А. Г. О приоритете Санкт-Петербургского горного университета в области науки о нанотехнологиях и наноматериалах // Записки Горного института. – 2016. – Т. 221. – С. 730–736.
15. Назарова Е. В. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni) // Дисс. ... к.х.н. СПб : СПбГТИ (ТУ), 2016. – 139 с.
16. Камалова Т. Г. Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений // Дисс. ... к.х.н. СПб : СПбГТИ (ТУ), 2017. – 104 с.
17. Силиванов М. О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения, и их влияние на антифрикционный эффект // Дисс. ... к.х.н. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2018. – 107 с.

Рабочая программа модуля

«Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов»

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	<i>Модуль. Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов.</i>	22	12	10	–	текущий
1.1.	<i>Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах</i>	4	2	2	–	–

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1.2.	<i>Наноструктурированные присадки для смазки оборудования в перерабатывающей промышленности</i>	4	2	2	–	–
1.3.	<i>Синергетические эффекты в поверхностно-модифицированных металлах: значение для трибологии и защиты от коррозии</i>	4	2	2	–	–
1.4.	<i>Программный комплекс в среде LabView для контроля антифрикционных свойств наноструктурированных смазок</i>	4	2	2	–	–
1.5.	<i>Нелинейность свойств наноматериалов</i>	2	2	–	–	–
1.6.	<i>Изучение наноматериалов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии</i>	4	2	2	–	–

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
1	Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов.	22	1) Знать основные методы нанотехнологий и исследования свойств наноструктур; 2) Уметь анализировать и выполнять обработку полученных экспериментальных результатов. 3) Владеть методами лабораторных исследований наноматериалов и наноструктур.

3. Содержание дисциплины (модуля)

Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов.

(22 час.)

Модуль включает 12 часов лекций и 8 часов практических занятий.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов.

В данный раздел включены:

– лекция «Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах», «Наноструктурированные присадки для смазки оборудования в перерабатывающей промышленности», «Синергетические эффекты в поверхностно-модифицированных металлах: значение для трибологии и защиты от коррозии», «Программный комплекс в среде LabView для контроля антифрикционных свойств наноструктурированных смазок», «Нелинейность свойств наноматериалов», «Изучение наноматериалов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии»;

– практическое занятие «Наноструктурированные защитные покрытия для металлоконструкций, функционирующих в соляных рудниках», «Нанотехнологии для снижения трения и износа оборудования горно-химической отрасли», «Трибологические стенды для испытаний смазок с наноприсадками», «Практическое применение и демонстрация работы комплекса с подключением к машине трения», «Приборы для анализа состава и строения наноструктур»;

Содержание лекций и практических занятий.

Молекулярное наслаивание разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония. Катионактивные препараты. Алкамон и Триамон. Исследование наноструктур различными физическими и физико-химическими методами. Дисперсные порошки металлов с модифицированной поверхностью. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии. Сканирующий и атомно-силовой микроскопы. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

Гидрофобность поверхностно-модифицированных дисперсных металлов. Эксикаторный метод определения гидрофобности. Интегральный показатель трения. Смазочные материалы с использованием наномодифицированных добавок. Влияния нанесенных подслоев на физико-химические характеристики образцов. Исследование и внедрение наноструктурированных смазок. Антифрикционные свойства наноструктурированных порошков. Смазывающие наноингибиторы коррозии.

Синтез наноструктурированных нанесенных металлических катализаторов для крекинга нефтепродуктов. Защита от коррозии внутренних поверхностей труб нефтепроводов и промышленных реакторов нефтехимического синтеза, наноприсадки к индустриальным маслам. Приборы и методы контроля характеристик химико-физических и механических свойств полученных наноструктур и модифицированных материалов.

4. Перечень занятий семинарского типа

№ темы	Наименование занятия семинарского типа	Вид занятия	Кол-во час.
1	Приборы для анализа состава и строения наноструктур	практическое занятие	2
2	Наноструктурированные защитные покрытия для металлоконструкций, функционирующих в соляных рудниках	практическое занятие	2
3	Нанотехнологии для снижения трения и износа оборудования горно-химической отрасли	практическое занятие	2
4	Трибологические стенды для испытаний смазок с наноприсадками	практическое занятие	2
5	Практическое применение и демонстрация работы комплекса с подключением к машине трения	практическое занятие	2

5. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости

Вопросы для текущего контроля успеваемости:

1. Назовите основные разновидности наноматериалов.
2. На какие физико-механические свойства наноматериалов оказывает влияние структурного состояния зерна?
3. Что такое фуллерены? Кем и когда они были открыты?
4. Какими размерами зерен (слоев, включений, пор) характеризуются наноматериалы?
5. Перечислите основные факторы, влияющие на неравновесное состояние наноматериалов.
6. Каковы особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах?
7. Приведите примеры влияния размерных эффектов на реакционную способность и каталитическую активность наноматериалов.
8. Для чего необходимы модели трения?
9. Что такое интегральный показатель трения?
10. От каких свойств зависит интегральный показатель трения?
11. Как влияет гидрофобизация поверхности на интегральный показатель трения?

Критерии оценок промежуточной аттестации (зачета)

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение не менее 50 % практических занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение семестра выполнил творческую работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % практических занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

1. Максимова О. Г., Максимов А. В., Герасимов Р. А. Физика поверхности: учеб. пособие. – Череповец: ЧГУ, 2016. – 89 с.
2. Владимиров Г. Г. Физика поверхности твердых тел. : учеб. пособие. 1-е изд. – СПб.: Лань, 2016. – 352 с.
3. Плотников П. Г., Плотникова Л. В. Актуальные темы физики твердого тела : учеб. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО, 2015. – 102 с.
4. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян [и др.]. – М. : Изд. Дом Магистр-Пресс, 2008. – 208 с.
5. Корсаков В. Г., Сырков А. Г., Велютин Л. П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб. : РТП ИК «Синтез» - СПбГТИ (ТУ), 2002. – 64 с.
6. Сырков А. Г., Томаев В. В. Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. – 140 с.
7. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М. : Химия, 1990. – 390 с.

8. Максимов А. И. Введение в нелинейную физическую химию. Иваново : Изд. Ивановского химико-технологического университета, 2010. – 174 с.

9. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно - наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 150–154.

10. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г., Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов, СПб. : СПбГУ, 2011. – 72 с.

11. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Виноградова А. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 179–183.

12. Сырков А. Г. Закономерности образования и структурно-химические особенности металлических продуктов гидридного синтеза // ЖОХ. 1994. – Т.64. – № 1. – С. 43–50.

13. Виноградова А. А. Метод контроля антифрикционных характеристик триботехнических материалов, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок металла, с учетом нелинейных эффектов // Дисс. ... к.т.н. СПб : СПГУ, 2017. – 110 с.

Рабочая программа модуля «Итоговая аттестация»

1. Структура дисциплины (модуля)

№ п/п	Наименование дисциплины (модуля)/наименование тем дисциплины (модуля)	Всего, час	в том числе			Форма контроля
			лекц.	практич. (семинар)	самост.	
1	<i>Итоговая аттестация</i>	6	2	–	4	Итоговый зачет

2. Матрица формирования профессиональных компетенций

№ п/п	Наименование тем дисциплины (модуля)	Кол-во часов	Профессиональные компетенции
4	Итоговая аттестация	6	1) Знать области и возможности применения нанотехнологий. 2) Уметь применять полученные знания и представлять их в виде доклада. 3) Владеть знаниями о наноматериалах, их свойствах, характеристиках.

3. Содержание дисциплины (модуля)

Итоговая аттестация (6 час.)

Модуль включает 2 часа лекций и 4 часов самостоятельной подготовки.

Содержание модуля состоит из 1 *части*: итоговая аттестация

В данный раздел включены:

- лекция «Проведение зачетного занятия и подготовка к нему»;
- самостоятельная подготовка.

Содержание лекций и самостоятельной подготовки.

Занятие содержит информацию о проведении зачетного занятия. Правила и особенности зачета. Способы подготовки занятия. Список необходимых источников литературы для подготовки к итоговой аттестации.

Самостоятельная работа рассчитана на подготовку по предлагаемым источникам литературы, а также по материалам прошедших лекционных занятий.

4. Перечень занятий семинарского типа

Для данного модуля предусмотрена только самостоятельная подготовка.

5. Оценочные средства для итогового контроля успеваемости

Вопросы для итогового контроля успеваемости:

1. Что такое наноматериалы?
2. Какое агрегатное состояние наноматериалов получило наибольшее распространение на практике?
3. Что такое нанокластер? В каких пределах находится размер нанокластера?
4. Что такое наночастица? В каких пределах находится характерный размер частицы?
5. Дайте определение понятия нанокристаллы.
6. Что такое наноструктура? Какие подходы применяют в классификации наноструктур?
7. Что такое нанообъекты?
8. Что такое нанокompозиты? Чем могут различаться композиционные материалы?
9. Назовите определение наносистемы.
10. Перечислите особенности, характерные для наносистем.
11. Что такое нанотехника?
12. В чем суть научного открытия в области графеновых наноструктур, сделанного в СПбГУ?
13. Какова роль плазменных технологий в открытом явлении превращения мелкодисперсного углерода в наноструктуры?
14. В чем суть метода молекулярного наслаивания?
15. Какие принципы необходимо соблюдать для осуществления молекулярного наслаивания?
16. В чем суть твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов как метода термохимической стабилизации поверхности последних?
17. Какие требования предъявляется к гидридам, используемым в ТГС?
18. В чем принципиально отличаются механизмы молекулярного наслаивания на металлах от твердотельного гидридного синтеза металлов?
19. Назовите основные разновидности наноматериалов.
20. На какие физико-механические свойства наноматериалов оказывает влияние структурного состояния зерна?
21. Какими размерами зерен (слоев, включений, пор) характеризуются наноматериалы?
22. В чем особенность плазменных нанотехнологий?
23. Что такое плазма?

24. Как определяется работа выхода электронов коллектора в среде низкотемпературной цезиевой плазмы?
25. Что такое ридберговское вещество?
26. Принцип работы термоэмиссионных преобразователей?
27. В чем особенность графеноподобных структур?
28. Что такое интеркаляция?
29. В чем суть эффекта интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе?
30. Что такое графитовые наноструктуры?
31. В чем суть научного открытия в области графеновых наноструктур, сделанного в СПГУ?
32. Какова роль плазменных технологий в открытом явлении превращения мелкодисперсного углерода в наноструктуры?
33. Назовите основные разновидности наноматериалов.
34. На какие физико-механические свойства наноматериалов оказывает влияние структурного состояния зерна?
35. Что такое фуллерены? Кем и когда они были открыты?
36. Какими размерами зерен (слоев, включений, пор) характеризуются наноматериалы?
37. Перечислите основные факторы, влияющие на неравновесное состояние наноматериалов.
38. Каковы особенности проявления размерных эффектов в наноматериалах?
39. Приведите примеры влияния размерных эффектов на реакционную способность и каталитическую активность наноматериалов.
40. Для чего необходимы модели трения?
41. Что такое интегральный показатель трения?
42. От каких свойств зависит интегральный показатель трения?
43. Как влияет гидрофобизация поверхности на интегральный показатель трения?

Критерии оценок итоговой аттестации (зачета)

Оценка	Описание
Зачтено	Посещение не менее 50 % практических занятий; обучающийся твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос; все предусмотренные программой обучения задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое; в течение семестра выполнил творческую работу.
Не зачтено	Посещение менее 50 % практических занятий; обучающийся не знает значительной части материала, допускает существенные ошибки в ответах на вопросы; большинство предусмотренных программой обучения заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному.

6. Учебно-методическое обеспечение дисциплины

1. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А. Основы нанотехнологии: Учебник / 2-е изд., - Москва :БИНОМ. Лаб. знаний, 2017. - 400 с.
2. Старостин В. В. Материалы и методы: учебное пособие / В. В. Старостин. - 3-е изд. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. - 431 с

3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 164 с.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Наука-Физматлит, 2007. – 416 с.
5. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
6. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. – 336 с.
7. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии: Учебник, М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 397 с. гриф УМО
8. Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240 с.
9. Корсаков В.Г., Сырков А.Г., Велютин Л.П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб.: РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)), 2002. – 64 с.
10. Сырков А.Г., Бажин В.Ю., Мустафаев А.С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты. – СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – 244 с.
11. Мустафаев А.С. Композиционные материалы для систем плазменной энергетики нового поколения / Р.С. Смердов, А.С. Мустафаев, Ю.М. Спивак, А.Ю. Грабовский, В.А. Мошников // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.152-155.
12. Мустафаев А.С., Грабовский А.Ю. Дистанционная диагностика неравновесной плазмы // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.156-160.
13. Mustafaev A.S. Porous Silicon And Graphene-Based Nanostructures For Novel Solar Energy Systems / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. P. 012038.
14. Mustafaev A.S.U. Composite Nanostructured Materials For Plasma Energetic Sysytem / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Smart Nanocomposite's Letters. USA. 2018. P. 107-113.
15. Сигов А.С. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Ионно-плазменные технологии.: учебное пособие / А.С. Сигов, В.И. Иванов, П.А. Лучников, А.П. Суржиков. – М.: Издательство «Юрайт», 2018. – 270 с.
16. Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники. СПб. : СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2007. – 68 с.
17. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах. СПб. : Изд. СПбГЭТУ ЛЭТИ, 1998. – 56 с.
18. Сырков А. Г., Бажин В. Ю., Мустафаев А. С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты : учеб. пособие / под ред. проф. Н. Р. Прокопчука – СПб. : Изд-во «Политех-Пресс», 2019. –244 с.
19. Сырков А. Г. Элементы физики поверхности и нанотехнология. Учение и законы Веймарна. – СПб : Изд-во Политехн. ун-та, 2018. – 207 с.
20. Баранова Н. В. Адсорбционное модифицирование металлизированных материалов / В. М. Кареев, С. А. Темникова, Л. И. Ворончихина // Цветные металлы. – 2005. – № 9. – С. 50–54.
21. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Сычев М. М. [и др.]. СПб. : Химиздат, 2016. – 276 с.

22. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с.
23. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
24. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. – 256 с.
25. Сырков А. Г. Поверхностные реакции химической металлизации гидрид- и гидроксилкремнеземистых веществ с участием хлоридов элементов ($\Theta = \text{Fe, W, Al}$) и водорода // Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Ленинград: ЛГУ, 1984. – 16 с.
26. Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб.: Изд. УНЦХ СПбГУ, 2008. – 219 с.
27. Рожкова Н. Н. Влияние модифицирования ПАВ дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов // Дисс... к.т.н. Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 1991. – 154 с.
28. Сырков А.Г. Нанотехнология и наноматериалы для минерально-сырьевого комплекса. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 130 с.
29. Сизяков В. М., Бажин В. Ю. Технологические и методологические основы получения алюминия на мощных электролизерах. СПб: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2011. – 130 с.
30. Полях О. А., Руднева В. В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. – т. 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г. В. Галевский – М. : Флинта : Наука, 2007.
31. Сырков А. Г. О приоритете Санкт-Петербургского горного университета в области науки о нанотехнологиях и наноматериалах // Записки Горного института. – 2016. – Т. 221. – С. 730–736.
32. Назарова Е. В. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni) // Дисс. ... к.х.н. СПб : СПбГТИ (ТУ), 2016. – 139 с.
33. Камалова Т. Г. Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений // Дисс. ... к.х.н. СПб : СПбГТИ (ТУ), 2017. – 104 с.
34. Силиванов М. О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения, и их влияние на антифрикционный эффект // Дисс. ... к.х.н. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2018. – 107 с.
35. Максимова О. Г., Максимов А. В., Герасимов Р. А. Физика поверхности: учеб. пособие. – Череповец: ЧГУ, 2016. – 89 с.
36. Владимиров Г. Г. Физика поверхности твердых тел. : учеб. пособие. 1-е изд. – СПб.: Лань, 2016. – 352 с.
37. Плотников П. Г., Плотникова Л. В. Актуальные темы физики твердого тела : учеб. пособие. – СПб.: НИУ ИТМО, 2015. – 102 с.
38. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян [и др.]. – М. : Изд. Дом Магистр-Пресс, 2008. – 208 с.
39. Корсаков В. Г., Сырков А. Г., Велютин Л. П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб. : РТП ИК «Синтез» - СПбГТИ (ТУ), 2002. – 64 с.
40. Сырков А. Г., Томаев В. В. Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. – 140 с.

41. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М. : Химия, 1990. – 390 с.
42. Максимов А. И. Введение в нелинейную физическую химию. Иваново : Изд. Ивановского химико-технологического университета, 2010. – 174 с.
43. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно - наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 150–154.
44. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г., Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов, СПб. : СПбГУ, 2011. – 72 с.
45. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Виноградова А. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 179–183.
46. Сырков А. Г. Закономерности образования и структурно-химические особенности металлических продуктов гидридного синтеза // ЖОХ. 1994. – Т.64. – № 1. – С. 43–50.
47. Виноградова А. А. Метод контроля антифрикционных характеристик триботехнических материалов, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок металла, с учетом нелинейных эффектов // Дисс. ... к.т.н. СПб : СПГУ, 2017. – 110 с.

Приложение 2
к образовательной программе –
«Международная специальная краткосрочная
Программа под эгидой Международного центра ЮНЕСКО
«Плазменные (химико-физические) нанотехнологии
получения низкоразмерных структур»

Учебно-методические материалы (конспекты лекций)
Дисциплина (модуль)
«Введение»

Развитие методов исследования окружающего мира от оптического до сканирующего туннельного микроскопа позволило продвинуться в глубь материи, вплоть до отдельных молекул и атомов, и привело к появлению новой междисциплинарной области науки, получившей название «нанотехнология». Существует много терминологических определений этой новой науки. С практической точки зрения нанотехнология – это умение целенаправленно создавать и использовать наноматериалы, наноустройства и наносистемы с особыми свойствами.

Нанотехнологии актуальны для развития перерабатывающей промышленности и минерально-сырьевого комплекса России. Исторически сложилось так, что именно горнозаводское дело, металлургия еще с петровских времен, а позднее – нефтяное дело и нефтегазопереработка – служат «становым хребтом» экономики Российского государства. Поэтому в процессе профильной подготовки студентов, аспирантов и при повышении квалификации специалистов индустрии в СПбГУ важно знакомить обучающихся с перспективными технологиями модернизации минерально-сырьевых отраслей и с фундаментальными основами этих технологий.

Предлагаемый курс повышения квалификации ставит своей задачей познакомить слушателей с избранными разделами физики твердого тела, актуальными для нанотехнологии. Будут рассмотрены физические и химико-физические особенности вещества в наносостоянии. Одна из задач – показать, как знания в области физики и химии поверхности используются в нанотехнологиях. В частности, будут приведены конкретные примеры применения нанотехнологий, разработанных в Горном университете (Санкт-Петербург), в РУП ПО «Беларуськалий», в ОАО «Белгорхимпром», в Солигорском институте проблем ресурсосбережения с опытным производством (Республика Беларусь), в нефтяной компании «Лукойл» (г. Буденовск, РФ), в НИИ «Энергосталь» (Санкт-Петербург) и в других организациях.

Благодаря совместным исследованиям кафедры общей и технической физики и ряда кафедр факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета в рамках работ научной школы металлургов Горного университета и ведущей в РФ петербургской научной школы В. Б. Алесковского, получены и внедрены в промышленность новые термо- и химически стабильные материалы с заданными химико-физическими свойствами поверхности. Интересно, что у истоков обеих, ныне тесно взаимодействующих научных школ стоял академик Н. С. Курнаков, который работал в прошлом веке в Горном и Политехническом институтах (Санкт-Петербург), а позже – в академических институтах Москвы.

Теперь, как выяснилось, есть и более прямая наследственность по линии нанотехнологии между современными исследованиями в Горном университете и теми работами в области дисперсоидологии, которые выполнил в СПб Горном институте профессор П. П. Веймарн, позиционируемый ныне как родоначальник науки о нанотехнологиях.

В данном курсе будут рассмотрены:

- основные понятия и определения в области нанотехнологий и наноматериалов;

- особенности научной и учебно-методической деятельности профессора П. П. Веймарна; его инновации в сфере организации инженерного образования;
- научное открытие в области графеновых структур и разработки, апробированные на Международном симпозиуме «Нанофизика и Наноматериалы» (Санкт-Петербург);
- методы получения наноструктурированных металлов;
- физические и химико-физические аспекты нанотехнологий;
- адсорбционное модифицирование твердых тел и основы молекулярного наслаивания;
- вопросы модификации, применения геонаноматериалов и нанотехнологических подходов в металлургии;
- плазменные нанотехнологии, их применение;
- плазменные нанотехнологии в современной энергетике.
- явление фазового перехода мелкодисперсного углерода в графеновую структуру под действием низкотемпературной плазмы.
- твердотельный гидридный синтез металлов и стабилизация их поверхности;
- научные основы и примеры антикоррозионной защиты и наноструктурной пассивации металлоконструкций горно-химических предприятий;
- особенности наслаивания на металле функциональных наноструктур (содержащих разноразмерные молекулы) из паров катионных ПАВ и органогидридсилоксанов;
- химическая устойчивость и антифрикционные свойства поверхностно-наноструктурированных металлов;
- нелинейность свойств и неравновесность процессов в наноструктурированных гетерогенных материалах;
- методы количественной оценки нелинейности свойств в твердотельных материалах;
- инновации в твердотельном синтезе металлических материалов, модифицированных Si–C-наноструктурами;
- взаимосвязь структуры и свойств полученных металлов, внедрение и апробация разработок на предприятиях минерально-сырьевого комплекса и в перерабатывающей индустрии;
- экологические аспекты применения нанотехнологий и наноматериалов.

Учебно-методические материалы (конспекты лекций)
Дисциплина (модуль)
«Основы нанотехнологии»

Добавление приставки «нано» к термину «метр» означает уменьшение масштаба 1 м в 10^9 (миллиард) раз.

Наноматериалы являются продуктом нанотехнологии, одним из наиболее распространенных терминов наномира, а само понятие тесно связано с понятием вещество.

Наноматериалы - вещества и композиции веществ, представляющие собой искусственно или естественно упорядоченную систему базовых элементов с нанометрическими характеристическими размерами и особым проявлением физического и химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих существенное улучшение или возникновение совокупности качественно новых механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств данных материалов, определяемых проявлением наномасштабных факторов.

К наноматериалам относятся такие материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров частиц, их слагающих, хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб размеров может относиться как к образцу материала в целом, так и к его структурным элементам. Соответственно, в первом случае нанообъектами является непосредственно образцы материалов, во втором - их структурные элементы.

Наноматериалы, так же как и обычные материалы, могут находиться в различных агрегатных состояниях. На практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы.

Структурный элемент - составная часть наноматериала, размеры которой совпадают с корреляционным размером того или иного физического явления или параметра, имеющего размерность длины (длина свободного пробега электрона и протона, длина когерентности в сверхпроводниках, размерность магнитных доменов и др.).

Нанокластеры - разновидность наночастиц, представляющая собой аморфную или поликристаллическую наноструктуру, хотя бы один характерный размер которой находится в пределах 1-10 нм.

Нанокластеры (размером порядка десятков нанометров) находят широкое применение, например, в органическом синтезе используют высокую каталитическую активность нанокластеров переходных металлов. В будущем найдут применение и необычные оптические и электронные свойства нанокластеров полупроводниковых материалов.

Наночастица - аморфная или поликристаллическая частица, имеющая хотя бы один характерный размер в диапазоне 1-100 нм.

Понятие наночастиц связано не с их размером, а с проявлением у них в этом размерном диапазоне новых свойств, отличных от свойств объемной фазы того же материала. Частицы размером 1 - 5 нм содержат около 1000 атомов, диапазоном 5 - 100 нм в зависимости от типа вещества включает 10^3 - 10^8 атомов.

Нанокристаллы - любые наночастицы, характеризующиеся упорядоченным строением и четко выраженной, как и у обычных кристаллов, огранкой.

Наноструктура - совокупность наночастиц определенного размера и состава с наличием функциональных связей. Исследователи используют термин «наноструктура» для обозначения наноразмерных объектов, которые получены впервые и не имеют известных в литературе аналогов. В классификации наноструктур

применяют несколько подходов, при этом наиболее часто используемые - по составу, по размерности или протяженности и по способу получения.

Нанокристаллические материалы: - компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанокристаллов.

Нанообъекты - многочисленные системы, состоящие из индивидуальных обособленных наночастиц.

Нанокompозиты - материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфазной границей, и в которых хотя бы одна из фаз содержится в виде наночастиц. Композиционные материалы различаются типом матрицы, типом усиливающих элементов (наполнителей), их ориентацией и непрерывностью. Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном наполнителем обеспечивает высокую прочность материала, а более слабое ударную прочность. В обычных композиционных материалах фазы имеют микрометровые и субмикрометровые размеры. Наблюдаемая тенденция к улучшению свойств наполнителя при уменьшении его размеров объясняется снижением его макроскопической дефектности. Однако в целом физические свойства конечного композита не могут превосходить свойств чистых компонентов. Другое дело нанокompозиты, у которых структурированные материалы со средним размером одной из фаз составляют менее 100 нм.

Нанокерамика - керамический материал, получаемый спеканием порошков неорганических веществ, размеры кристаллов которых имеют размеры менее 100 нм. Отдельные образцы нанокерамики - прочной, хорошо проводящей тепло и стойкой к резкому перепаду температур - можно уже сейчас увидеть на нагреваемой поверхности домашней электроплиты. В дальнейшем можно ожидать широкого применения подобных наносистем в различных технических системах.

Наносистема - материальный объект в виде упорядоченных или самоупорядоченных, связанных между собой элементов с нанометрическими характеристическими размерами, объединение которых способствует возникновению новых свойств, проявляющихся в виде квантово-размерных, синергетически-кооперативных, «гигантских» эффектов и других необычных явлений и процессов.

Характерными особенностями наноматериалов и наносистем являются следующие:

- появление нетрадиционных видов симметрии структуры и особых видов сопряжения границ раздела фаз;
- ведущая роль процессов самоорганизации в структурообразовании, доминирующих над процессами искусственного упорядочения;
- высокая полевая активность и каталитическая избирательность поверхности наночастиц и их ансамблей;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и конформационных изменений, отличающихся низким энергопотреблением, высокой скоростью и наличием синергетических признаков.

К числу основных причин проявления вышеуказанных особенностей наноматериалов и наносистем относятся высокая удельная поверхность и связанная с ней высокая энергетическая активность наночастиц; повышенная роль размерных эффектов, которая проявляется как в индивидуальных наночастицах, так и в их ансамблях - из-за значительной площади границ раздела. Все это находит свое отражение в механизмах упорядочения наночастиц, свойствах наночастиц и их ансамблей, в закономерностях различных процессов.

Упрощенно, для начинающих изучать нанотехнологию, влияние размерного фактора можно проиллюстрировать следующими рассуждениями. Если обозначить долю поверхностных атомов или молекул твердого вещества через α , то

$$\alpha \sim S/V \sim R^2/R^3 = 1/R,$$

где S – площадь поверхности, V – объем вещества, R – линейный размер. Из полученного соотношения $\alpha \sim 1/R$ следует, что при переходе от частицы с микронным размером (1 мкм) к наночастице (1 нм) α возрастает в тысячу (!) раз. Это означает, что в наночастице основная часть атомов вещества находится на поверхности частицы. Поверхностные атомы, как известно, имеют свои структурные особенности по сравнению с атомами в объеме вещества. Химические, механические, электрические и другие характеристики вещества на поверхности также отличаются от характеристик вещества в объеме твердого тела. В этом – основная причина необычности (часто уникальности) свойств наночастиц, нанопленок и других нанобъектов.

В практической деятельности особо важную роль играют функциональные системы, т.е. такие системы материальных объектов, которые используются или пригодны к использованию для решения практических задач и, соответственно, обладают функциональными свойствами, определяющими области их практического применения.

Функциональные наносистемы подобно наноматериалам характеризуются нанометровым масштабом размеров частиц хотя бы в одном из трех измерений. Свойства функциональных наносистем, так же как и свойства наноматериалов, могут проявляться весьма необычным образом в силу присущего им нанометрового масштаба размеров. На практике наибольшее распространение находят твердотельные функциональные наносистемы. Функциональные системы изготавливаются на основе различных материалов, которые подразделяются на сырье (материалы, ранее не подвергавшиеся переработке), и полуфабрикаты (материалы, подвергнутые предварительной, частичной переработке). Так же как образцы материалов, функциональные системы обладают конструктивными признаками, отличаясь при этом более высокой конструктивной сложностью. Обычно они представляют собой устройства, конструкция которых определяется конфигурацией, размерами, пространственным расположением и взаимосвязью составляющих их компонентов.

Развитие наноматериалов происходит в тесной взаимосвязи с развитием нанотехнологий, которые представляют собой совокупность методов и средств, позволяющих контролируемым образом создавать наноматериалы, а также оперировать ими, т.е. применять их по тому или иному назначению.

Таким образом, нанотехнологии в общем случае обеспечивают решение следующих трех взаимосвязанных задач: 1) получение наноматериалов с заданной структурой и свойствами, 2) применение наноматериалов по определенному назначению с учетом их структуры и свойств, 3) контроль (исследование) структуры и свойств наноматериалов как в ходе их получения, так и в ходе их применения.

Научным фундаментом для развития наноматериалов и технологии их получения является **нанонаука** - систематизированное знание закономерностей и механизмов поведения вещества в нанометровом масштабе размеров.

Нанонаука основывается на физике, химии и биологии и прежде всего, на тех разделах этих научных дисциплин, в которых изучаются объекты, состоящие из счетного числа атомов или молекул, т.е. такие объекты, в которых в значительной степени проявляется сильная зависимость свойств от размеров, дискретная атомно-молекулярная структура вещества, квантовые закономерности его поведения.

Поскольку на практике наибольшее распространение находят твердотельные наноматериалы, то, соответственно, важнейшим научным базисом для их развития является **теория твердого тела**.

Под **нанотехнологией** подразумевают междисциплинарную область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющую дело с совокупностью теоретически обоснованных методов исследования, практического анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомарной структурой путем контролируемого манипулирования атомами и молекулами.

Нанотехнология обеспечивает возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее нескольких сотен нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба.

Возможности разностороннего применения нанотехнологий в таких областях экономики как альтернативные источники энергии, полупроводники, медицина, сенсорная техника, экология, автомобилестроение, строительные материалы, биотехнология, химия, авиация и космонавтика, машиностроение и текстильная промышленность, несут в себе огромный потенциал роста. Применение продукции нанотехнологий позволит сэкономить на сырье и потреблении энергии, сократить выбросы в атмосферу и будет способствовать тем самым устойчивому развитию экономики.

Нанотехника - машины, механизмы, приборы, устройства, материалы, созданные с использованием новых свойств и функциональных возможностей систем при переходе к наномасштабам и обладающие ранее непостижимыми массогабаритными и энергетическими показателями, технико-экономическими параметрами и функциональными возможностями.

Нанодиагностика - совокупность специальных методов исследований, направленных на изучение структурных, морфолого-топологических, механических, электрофизических, оптических, биологических характеристик наноматериалов и наносистем, анализ нанокolicеств вещества, измерение метрических параметров с наноточностью.

Наносистемная техника - полностью либо частично созданная на основе наноматериалов и нанотехнологий, функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, но созданные по традиционным технологиям.

Нанозлектроника - это область науки и техники, занимающаяся созданием, исследованием и применением электронных приборов с нанометровыми размерами элементов. В основе функционирования таких приборов лежат квантовые эффекты.

Наноионика - раздел нанотехнологии изучающий свойства, явления, эффекты, механизмы процессов и приложения, связанные с быстрым ионным транспортом в твердотельных наносистемах.

Датчик, сенсор - термин систем управления, первичный преобразователь, элемент измерительного, сигнального, регулирующего или управляющего устройства системы, преобразующий контролируемую величину в удобный для использования сигнал.

Датчики являются элементом технических систем, предназначенных для измерения, сигнализации, регулирования, управления устройствами или процессами.

Приведенные понятия и определения, относящиеся к сравнительно молодому и бурно развивающемуся направлению «нанотехнология», конечно же, не являются догмами, продолжают совершенствоваться и корректироваться.

Очень показательный пример – обилие трактовок центрального понятия «нанотехнология», которое можно увидеть в учебно-методической и научной литературе 2000-2016 г.г., в том числе приведенной в конце данного раздела. Рассмотренные выше ключевые понятия и определения должны, на наш взгляд, помочь читателю в восприятии материала, приведенного в данном учебном пособии, и общению в среде профессионалов.

Одной из важнейших проблем, стоящих перед современным материаловедением, как и перед естествознанием XXI в. в целом, остается создание новых материалов с заданными свойствами. Востребованность подобных материалов в минерально-сырьевом комплексе диктуется необходимостью модернизации последнего. Перспективным направлением решения этой проблемы является метод нанотехнологии – области науки и техники, получившей бурное развитие в последние 20–25 лет. Наиболее заметный количественный и одновременно социальный эффект этого развития – миниатюризация электронных и компьютерных систем, в частности отмечаемое в последнее время удвоение плотности записи информации на магнитных дисках в среднем через каждые 1,5 года. Одним из первых грядущую Нанотехнологическую революцию предсказал нобелевский лауреат по физике Р. Фейнман еще в 1950–1960 гг. До сих пор традиционно в нанотехнологии преобладают физические подходы, и обычно ее связывают с созданием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). Вместе с тем специалистами все чаще отмечается, что чисто физические подходы достигли предела с точки зрения уровня свойств получаемых материалов. На сегодняшнем этапе ясно, что создание принципиально новых характеристик материалов и изделий, особенно при разработке искусственных твердотельных структур, основанных на квантовых эффектах, невозможно без применения химико-физических и химических методов. Интересно, что исторически некоторые из последних методов появились раньше, чем был открыт туннельный микроскоп и сформировались термины: нанофизика, наноэлектроника, химия наноматериалов, нанометаллургия и т. п.

В данном разделе рассматриваются два перспективных междисциплинарных направления современных нанотехнологий: получение наноструктурированных металлов (металлических материалов) и «нанотрибология». Имеющиеся источники информации, появившиеся до работ автора, анализируют эти два направления достаточно изолированно друг от друга: Обзор в известном физическом журнале (Дедков Г. В. УФН, 2000) посвящен проблемам «нанотрибологии». В первой в своей области отечественной монографии-учебнике (Сергеев Г. Б. МГУ, 2003) прежде всего детально рассматриваются вопросы получения (в основном при низкой и комнатной температурах) наночастиц металлов, их свойства и приложения. Вместе с тем к настоящему моменту есть теоретические и экспериментальные основания, чтобы с единых методологических позиций рассматривать проблемы получения и свойства наноструктурированных металлических и, например, смазочных материалов.

*Понятия «нанообъект»,
«наноструктурированный металлический материал»*

Термин «нанотехнология» появился в начале 1970-х годов благодаря японскому ученому Н. Танигучи. Р. Ф. Фейнман еще в 1959 г. утверждал, что человечество скоро научится манипулировать отдельными атомами, молекулами или живыми клетками и сможет синтезировать все что угодно. Первая часть термина «нанотехнология» происходит от греческого слова *nanos* – карликовый (отсюда звание единицы измерения длины – «нанометр» – одна миллиардная доля метра). В последние десятилетия в физике, химии и технологии разработаны методы получения пленок веществ нанометровой толщины и ультрадисперсных частиц твердых тел, которые естественно

описывать в терминах конструирования на молекулярном уровне. Нанообъекты – это объекты (пленки, частицы, трубки и т. д.), для которых хотя бы один из трех размеров сравним с нанометром. На практике под наноструктурами понимают ансамбли размером порядка 1–100 нм связанных между собой атомов. К настоящему времени получены разнообразные нанообъекты, из которых наиболее популярны квантовые и магнитные точки, квантовые ямы, квантовые нити, нанопроволоки, сверхрешетки.

Что же такое нанотехнологии? Нанотехнологии – это технологии, позволяющие целенаправленно создавать и конструировать материалы и устройства на наноразмерном уровне. Нанотехнология привлекла внимание ученых и практиков возможностью миниатюризации существующей техники и получения перспективных материалов со свойствами, регулируемыми на атомно-молекулярном уровне. Что касается выполнения прогноза о миниатюризации техники (Дрекслер), то на примере компьютерной техники (рис. 1) мы видим, что за последние 50 лет размер запоминающего элемента уменьшился более чем на 10 порядков. Уместно отметить, что с миниатюризацией этого элемента (сейчас это магнитные полоски, размером 100 и толщиной 4–10 нм) напрямую связаны повышение плотности записи информации и быстродействие компьютеров. Вот это предопределяет широчайшее внедрение компьютерных технологий в быту, науке и производстве.



Рис. 1. Сокращение числа атомов в запоминающем элементе за последние 50 лет

Нанометровый масштаб размеров материи открывает новые свойства вещества. Известно, что для кластеров меняются такие константы, как параметры кристаллической решетки, теплоемкость, температура плавления, электропроводность, химический потенциал поверхности и др. Нанотехнология предоставляет интересные объекты для исследования изменения состояния вещества в ряду: группы атомов – нанообъекты – массивные кристаллы.

Приведенные факты непосредственно свидетельствуют о важной роли физики и химии в формировании научных основ нанотехнологии, а также об отчетливом обратном влиянии потребностей нанотехнологии на развитие передовых областей названных естественнонаучных дисциплин. Какие знания и методы – физические или химические – преобладают в нанотехнологиях? Этот вопрос, на наш взгляд, не имеет простого ответа. Известно, что физика лежит в основе всех естественных наук и техники. Но в знаменитых фейнмановских лекциях по физике отмечается, что химия наиболее тесно связана с физикой; теоретическая химия, по существу, – физика (квантовая механика). Более того, на определенных этапах развития, например, физических представлений о строении атома и вещества непосредственно химия поставляла экспериментальные доказательства корректности этих представлений. Есть основания предполагать, что похожая взаимосвязь существует между физикой и химией как научными основами нанотехнологии.

Современным науке и технике крайне необходимы композитные

(многофазные) материалы, которые сочетают достоинства свойств входящих в них компонентов. Например, для металлокерамических материалов характерны некоторые физические свойства металла (магнитные, электрические и т. д.) и полезные свойства керамики (высокая термо- и химическая стабильность). Если в подобном материале содержание металла существенно превосходит содержание других компонентов и хотя бы один из компонентов, определяющих особые физико-химические свойства материала, находится в наноструктурированном состоянии, то говорят о наноструктурированном металлическом материале. Понятие «Наноструктурированный металлический материал», таким образом, включает системы, содержащие не только металл (и не обязательно нанометровых размеров), но и наноструктуры добавленных примесей неметаллической природы. Рассмотрим некоторые методы получения металлических наноматериалов, в том числе представляющие интерес для «нанотрибологии».

*Методы получения наноструктурированных
металлических материалов и их приложения*

Существует много различных физических методов получения наноструктурированных металлов. Одним из основных является процесс, основанный на сочетании испарения металла в поток инертного газа с последующей конденсацией в камере, находящейся при определенной температуре. К физическим способам синтеза наночастиц металлов принято относить методы, использующие низкотемпературную плазму, молекулярные пучки и газовое испарение, катодное распыление, ударную электродисперсию, сверхзвуковые струи, механическое диспергирование в его различных вариантах.

На оригинальные литературные источники по каждому из перечисленных методов можно выйти через ссылки, приведенные в работе. Обсудим схемы и описания нескольких установок, предложенных в конце XX в., для получения наночастиц с применением различных физических методов.

Интересная установка для получения высокопористых наночастиц металлов приведена на рис. 2. Установка использует замкнутый газовый цикл. Частицы металла, например серебра, осаждаются на фильтре, с которого они стряхиваются пульсацией газа. В результате возможен практически непрерывный процесс получения достаточно крупных пористых частиц, образующихся при агрегации наночастиц. В литературе также описано устройство плазменного получения металл-полимерных композитов (рис. 3). В установке разделены зона плазменного получения наночастиц и зона их покрытия мономером. В зону разряда вместе с гелием (инертным газом) вводятся предшественники металла из хлоридов, карбониллов, металлоорганических соединений. Образующиеся частицы несут заряд, который предохраняет их от столкновения и образования кластеров. С помощью этой установки получены покрытия полимером частиц оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов металлов размером 5–20 нм.

Рассмотренные выше на примерах физические методы относятся к группе конденсационных, наряду с которыми используют механохимическое диспергирование. Наночастицы металлов крайне сложно гарантированно получать рассмотренными физическими методами и большинством известных физико-химических методов. Но именно такие частицы представляют наибольший интерес для фундаментальной физики, химии и технологии XXI в. Поэтому, по-видимому, возможно снова пробуждение интереса к ультрадисперсным частицам металла, образующимся при восстановлении соединений металлов, предварительно химически закрепленных на поверхности оксидных подложек-носителей (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.). Размер получаемых частиц, как правило, не превышает 1 нм (10 ангстрем),

стабилизирующее действие оказывает обычно высокоразвитая поверхность подложки (10–300 м²/г), которое можно регулировать, изменяя состав и структуру поверхностного слоя подложки.

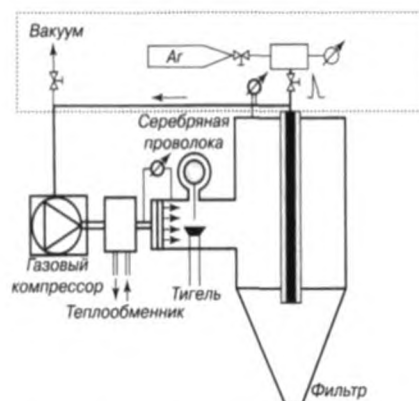
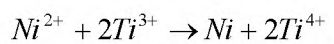


Рис. 2. Схема установки для непрерывного получения высокопористых металлов за счет агрегации металлических наночастиц



Рис. 3. Устройство для непрерывного получения наночастиц, покрытых полимерной пленкой

Исследователи многих стран изучали процессы химического осаждения металлов при реакциях восстановления их соединений в водных растворах. Реакции химического осаждения металлов (Ag, Au, Pd, Cu, Ni, Co, Bi и др.) позволяют получать их в двух различных состояниях: в виде ультрадисперсных порошков или золь; в виде тонких пленок, осаждающихся на различных подложках. При восстановлении комплексных соединений никеля комплексом трехвалентного титана образуется ультрадисперсный ферромагнитный никель с размерами частиц 10–20 нм. Реакция идет по схеме



Если реакцию проводить в магнитном поле, то частицы никеля выстраиваются в цепочки, формируя достаточно прочные агрегаты в виде нитей длиной до десятков микрометров и более. Такой «волоконистый» ферромагнитный металл представляет интерес для создания новых композитов, обладающих свойством поглощать электромагнитное излучение.

Процессы регулирования размеров наночастиц и нанопленок металлов в процессе восстановления их соединений в растворах рассмотрены в работах В. В. Свиридова и сотр.

Неоспоримое достоинство получения наноразмерных материалов в растворах — формирование наноструктур при обычной (часто комнатной) температуре. Это обстоятельство существенно упрощает аппаратуру для синтеза. Соответствующие методы относят к методам «мягкой химии». Но как поведут себя эти материалы при длительном использовании в качестве компонентов конструкционных материалов, электронных схем, в гетерогенном катализе? Очень часто условия применения

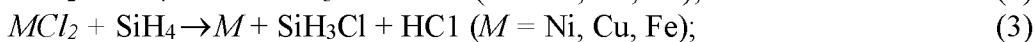
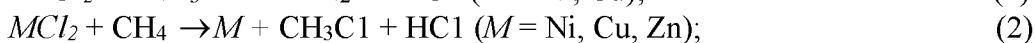
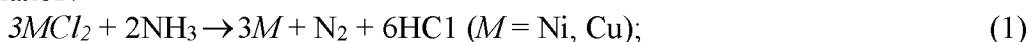
материалов оказываются существенно более жесткими, чем условия их получения. И в этом суть потенциального недостатка методов «мягкой химии» и наноматериалов, полученных этими методами.

Другой недостаток связан с тем, что, как правило, разработчики этих методов не фиксируют свое внимание на необходимости непрерывного подвода реагента (восстановителя) в зону реакции и удаления его избытка и продуктов реакции с поверхности формирующихся наночастиц. Процесс проводят в статических условиях и, как результат, возможно установление химического равновесия в растворе и сверхмонослойное отложение нецелевых продуктов реакции и других компонентов раствора на высокоразвитой поверхности образующегося металла. В подтверждение этой мысли сошлемся на многочисленные данные независимых исследований о том, что при восстановлении металлов в растворах борогидридами или литийалюмогидридами получаемый твердый продукт содержит порядка нескольких десятков процентов примеси, соответственно, бора или алюминия. Главное же, согласно представлениям, развиваемым В. Б. Алесковским его школой, в равновесных условиях синтеза невозможно добиться гарантированного воспроизведения состава и структуры твердых веществ от опыта к опыту.

Задолго до открытия туннельного микроскопа (1980) в 1960–1970 гг. российскими учеными (В. Б. Алесковским и сотрудниками) были сформулированы, теоретически и экспериментально обоснованы принципы «химической сборки» твердых веществ – прецизионного синтеза, позволяющего формировать на поверхности твердой подложки структуры с точностью задания состава и размеров на атомно-молекулярном уровне. Одним из подходов, нашедших наиболее широкое развитие и применение, является метод молекулярного наслаивания (МН). Метод МН заключается в реализации в неравновесных условиях химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и поверхностными функциональными группами (ФГ) подложки. Заложенные в основу метода МН принципы, как показали сотни крупных исследований у нас в стране и за рубежом, гарантируют строго воспроизводимое формирование на поверхности твердой подложки структур с точностью до одного монослоя. Процессы МН могут быть использованы для формирования ультрадисперсных частиц металла на поверхности оксидной подложки, например на кремнеземе, содержащем поверхностные гидроксидные, гидридные, оксиметильные и другие ФГ.

С целью термохимической стабилизации поверхности металла нами был разработан гидридный твердотельный синтез металлических веществ, представляющий восстановление в открытой проточной системе и по заданной программе твердых соединений металлов летучими термостойкими элементводородными соединениями.

В основу метода положены проведенные в нашей лаборатории реакции восстановления до металла твердых галогенидов и оксидов, которые были запатентованы как способы получения металлов и новых дисперсных металлических материалов:



Условия синтеза гарантировали, что величина адсорбции восстановителя не превышала величину монослойной адсорбции на металле. Исследования показали, что сорбированный элементводород химически взаимодействует с восстановленным металлом, т. е. мы имеем дело с хемосорбцией молекул восстановителя. Особенность

предложенного метода и полученных металлических порошков состоит в том, что в зависимости от выбранного восстановителя возможно направленное регулирование величины удельной поверхности материала, его термо- и химической стабильности, энергии связи электронов характеристического (по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии – РФЭС) уровня атомов металла в поверхностном слое и т. д.

Реакции (1)–(5) привлекательны также для получения наночастиц металлов и иных наноструктур более сложного состава (например, M/SiC) на поверхности керамических подложек, так как хорошо разработаны методики предварительного синтеза монослоев исходных хлоридов или оксидов. Путем восстановления различными гидридными реагентами соединений металлов, нанесенных на исходные подложки с –ОН и –Н ФГ, были получены металлизированные кремнеземы, содержащие в поверхностном слое ультрадисперсные Fe, Ni, Si, с необычными оптическими, магнитными характеристиками и физико-химическими свойствами.

Помимо реакций (1)–(5), по которым получают металлические порошки (Ni, Cu, Fe), содержащие на поверхности соответствующий хемосорбированный восстановитель, самостоятельный интерес представляют процессы последовательного восстановления исходных соединений металлов в разных гидридных реагентах. Например, можно исходный оксид или дихлорид никеля последовательно восстановить сначала в парах метилдихлорсилана, а затем – метаном или природным газом. После первой стадии восстановления образуется черный ферромагнитный порошок никеля с хемосорбированным на поверхности метилдихлорсиланом, содержащим реакционно-способные кремнийхлоридные группы. Последующая обработка метаном (природным газом) приводит к формированию металлической поверхности с тончайшей защитной кремнийкарбидной или метил- и карбосилоксановой пленки по схемам, подробно рассмотренным в главе 4, соответственно, I и II.

Нанесение и механизм действия смазывающих и защитных пленок

Благодаря развитию ряда высокоточных физических методов анализа твердой поверхности (СТМ, АСМ, РФЭС и др.) примерно в 1990 г. интенсивное развитие получила трибология – область физики, объединившая экспериментальное и теоретическое изучение трения, износа, смазки, химической активности и трибоэлектромагнетизма поверхности на наноструктурном уровне (далее для краткости изложения – «нанотрибология»). Подобный комплексный подход полезен для решения интереснейшей задачи современного материаловедения – создания наноструктурированных металлических материалов, поверхность которых обладает одновременно смазочными и противокоррозионными свойствами. По мнению Г. В. Дедкова, в результате применения названных выше современных методов появляются основания считать, что старая наука о трении — трибология, основы которой были заложены 300 лет назад Амонтоном (вспомним закон Амонтона–Кулона: $F = \mu N$), получила второе рождение. С переходом на качественно новый уровень исследований выяснилось, что физические процессы при трении включают множество неожиданных явлений: фазовые переходы в тонких приповерхностных пленках, образование контактных «перемычек», химические, электрохимические эффекты и т. д.

Зонд АСМ (это специально подготовленная игла) подводился к изучаемой поверхности и скользил по ней под разной нагрузкой. Возможности АСМ позволяют измерять силу трения, которая составляет наноньютоны (нН), а смещение атомов в тангенциальном направлении к поверхности – в нанометрах (нм) с разрешением порядка 0,1 нм. В подобных экспериментах удалось непосредственно наблюдать эффект прилипания–скольжения зонда (stick-slip effect), имеющий периодичность постоянной решетки, соответствующей изучаемому образцу. Главное же, благодаря «визуализации» атомарной структуры поверхности, появляется возможность

детального изучения так называемой адгезионной составляющей коэффициента трения (μ), который, как известно, определяется из закона Амонтона:

$$\mu = F/N,$$

где F – сила трения; N – сила нормальной нагрузки.

По теории Боудена–Тейбора, где компонента μ_A в составе связана μ с абразивным трением («пропахиванием»), μ_{AD} – с адгезионным трением, для «нанотрибологии» наибольший интерес представляют адгезионные компоненты F и μ , так как они отражают интенсивность взаимодействия атомов острия зонда и поверхности, эффекты атомарного трения.

При нанесении смазывающих нанопленок на твердые поверхности энергию взаимодействия смазки с подложкой можно оценивать по измеренным рентгенофотоэлектронным спектрам образцов. Мы измеряли энергию связи уровня N1s атомов азота в составе ПАВ, нанесенных на сталь. Обнаружена довольно четкая корреляция между энергией связи N1s и смазывающим действием композиции ПАВ близкой природы – на основе четвертичных соединений аммония общей формулы $[R_1R_2R_3R_4N]X$, где R_1, R_2, R_3, R_4 – органические группы, непосредственно связанные с атомом азота в гидрофобном катионе ПАВ; X – неорганический анион. Данные, полученные в Горном университете и другими исследователями, показывают, что при уменьшении молекулярной массы композиции ионогенных ПАВ, наносимой на твердую поверхность (от 500 до 350), происходит существенное увеличение смазывающего действия, защитных (антикоррозионных) свойств, энергии взаимодействия ПАВ с подложкой и других характеристик.

Эти результаты не противоречат взглядам А. А. Абрамзона о том, что хорошие граничные смазки и ингибиторы коррозии должны обладать высокой пленкообразующей способностью: хорошо «растекаться» по поверхности, взаимодействовать с ней.

Кроме того, оптимальный антифрикционный эффект действия ПАВ достигается в случае прочной адсорбции ПАВ на поверхности и придания последней гидрофобных (водоотталкивающих) свойств. На основе этих представлений и приведенных выше результатов в нашей лаборатории разрабатываются новые дисперсные (порошкообразные) и компактные металлические материалы с защитными нанопленками ПАВ на поверхности, обладающими смазывающим эффектом, и водные концентраты ПАВ для смазки высокоскоростных конвейеров современных производств.

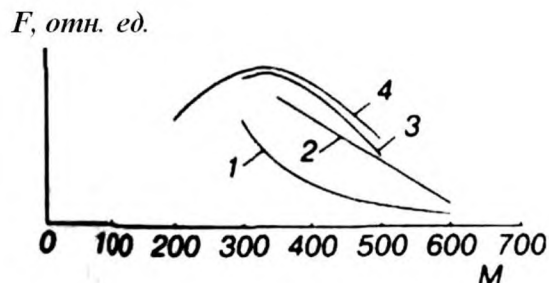


Рис. 4. Зависимость $F = f(M)$. F – Функциональное свойство, отн. ед.;

M – молекулярная масса композиции ПАВ; I – защитные свойства;

2 – диэлектрическая проницаемость (1, 2 воспроизводятся по справочнику [22]);

3 – энергия связи характеристического уровня N1s в ПАВ на металле;

4 – смазывающий эффект на границе раздела металл/стекло

Учитывая важность прочности сцепления пленки с покрываемой поверхностью, рассматриваются различные возможности регулирования

взаимодействия в системе нанопленка–металл, в том числе путем предварительной обработки последнего в условиях твердотельного гидридного синтеза.

Так получилось, что в 2019 г. мы не только вспоминаем о П. П. Веймарне – выдающемся российским ученом, который внес неопенимый вклад в развитие науки о нанотехнологиях. Мы также отмечаем неординарное событие: 150 лет назад нашим соотечественником Д. И. Менделеевым был открыт Периодический закон химических элементов – один из важнейших законов современного естествознания. Авторам данного пособия ничего не известно, общались ли между собой Д. И. Менделеев и П. П. Веймарн. Такого рода общение представляется маловероятным, поскольку в последние годы жизни Менделеева (его не стало в 1907 г.) Веймарн был еще студентом. Тем не менее достоверно известно, что он развивал идеи Д. И. Менделеева в своих публичных лекциях и статьях, напечатанных в различных научных журналах, включая «Записки Горного института». Как редактор учебных программ Горного института он поддержал, чтобы книги Менделеева вошли в рекомендуемую литературу, как правило, в качестве основных учебников.

Ряд авторитетных специалистов в области нанотехнологий (В. А. Жабрев, В. Т. Калинин, В. М. Новоторцев, Н. Т. Кузнецов, А. И. Николаев, В. И. Марголин и др.) в последние 5 – 7 лет опубликовали несколько научных монографий и учебников, где доказывается, что «отцом-основателем нанотехнологии следует считать нашего соотечественника Петра Петровича Веймарна (1879 – 1935)». П. П. Веймарн окончил Санкт-Петербургский Горный институт Императрицы Екатерины II (1908), позднее – стал профессором этого института.

Факт приоритета ученого из Горного института (теперь университета – СПбГУ) был неоднократно обсужден и подтвержден на Международных симпозиумах «Нанозизика и Наноматериалы» в Санкт-Петербурге (2015 – 2018 гг.) Кроме того, дополнительные доказательства и сведения о пионерских исследованиях Веймарна были опубликованы в 2016 – 2018 гг. в известных научных журналах: «Конденсированные среды и межфазные границы», «Записки Горного института», Smart Nanocomposite's Letters (США) и др. Его исследования в области наноразмерного состояния вещества и дисперсных систем на 45 – 50 лет опередили работы западных ученых (Фейнман, Дрекслер и др.).

На основе анализа трудов П. П. Веймарна и современных работ выявлено следующее.

1. Профессор Санкт-Петербургского горного института Петр Петрович Веймарн, стоящий у истоков науки о нанотехнологиях, более ста лет назад (1906 – 1915) сформулировал законы, условия и метод получения коллоидных растворов с регулируемой дисперсностью твердой фазы (вплоть до молекулярной).
2. Установил, что между миром молекул и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих ей новых физико-химических свойств – ультрадисперсное или коллоидное состояние, образующееся при степени его дисперсности в области 10^{-5} – 10^{-9} м, в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы – размер в поперечнике в диапазоне 1 – 100 нм.
3. Обосновал новую область естествознания «дисперсоидологию – науку о свойствах поверхностей и процессах на них совершающихся» и законы дисперсоидологии.
4. Подверг критике взгляды Н. С. Курнакова о делении химических соединений на бертоллиды и дальтониды. Аргументировал выполнение закона постоянства состава для любых химических соединений, включая адсорбционные.

5. В процессе изучения электрического сопротивления дисперсных чистых металлов П. П. Веймарн предложил основные идеи и принципы работы электрического ультрамикроскопа с точностью измерения размеров частиц до нескольких нанометров.
6. Первые свои публикации, касающиеся дисперсоидологии и получения наноразмерных частиц, сделал в «Записках Горного института».
7. Первую свою научную работу опубликовал под руководством Н. С. Курнакова и совместно с ним в журнале Русского физико-химического общества. К учителям П. П. Веймарна относился также профессор И. Ф. Шредер.
8. П. П. Веймарн продолжил и развил традиции известной научной школы физикохимиков Горного института под руководством академика Н. С. Курнакова. Веймарн сумел создать и свою научную школу в области дисперсоидологии (физики и химии поверхности дисперсных веществ), которая лежит в основе современной нанотехнологии. Особенность этой школы состоит в том, что она, по сути, была международной, поскольку П. П. Веймарн активно работал с исследователями из немецких университетов (Во. Оствальд и др.) и с японскими аспирантами и профессорами (1921–1935).

Приведем формулировки наиболее значимых законов, открытых П. П. Веймарном. Эти законы концептуально важны для развития современного нанотехнологического подхода и актуальны по сей день.

- **Основной закон дисперсоидологии:** при физико-химическом или механическом измельчении вещества последнее стремится превратиться в модификации или состояния, обладающие меньшим запасом поверхностной энергии; эти модификации и состояния обладают меньшим поверхностным натяжением и в подавляющем большинстве случаев меньшей плотностью.
- **Закон Веймарна (1906):** золи можно выделить из очень разбавленных или очень концентрированных растворов, но не из растворов средней концентрации. При этом показатель относительного пересыщения определяется формулой: $S = (Q - L) / L$, где Q – количество растворенного вещества, L –растворимость данного вещества.

В серии учебных пособий одного из авторов (Сыркова А. Г.) 2016 – 2018 гг. издания подробно рассмотрены автобиография П. П. Веймарна, его публикации, достижения, критика представлений Курнакова и развитие идей Веймарна в трудах В. Б. Алексовского и его научной школы, в работах школы металлургов СПГУ (см. также «Записки Горного института» Т. 221. С. 730 (2016)).

Среди известных ученых, которые изучали дисперсное состояние вещества и внесли значительный вклад в теорию и практику металлургических процессов, есть немало выпускников Санкт-Петербургского горного института. В качестве примера назовем имена нескольких выдающихся исследователей, работавших в Горном институте и непосредственно участвовавших в подготовке кадров для металлургии: Н. С. Курнаков (1860–1941), его ученик П. П. Веймарн, П. Г. Соболевский (1782–1841), В. В. Любарский (1795–1852). Названные ученые стояли у истоков школы металлургов Горного института (ныне Горного университета), признанной научным сообществом, которая успешно функционирует в настоящее время под руководством профессора В. М. Сизякова. Сейчас, когда подготовка специалистов для промышленности и научных исследований подвергается значительному реформированию и «оптимизации», важно не забыть накопленный опыт организации высшего и послевузовского образования в области металлургии, который может быть полезен для решения сложных задач развития отрасли на современном этапе.

В 1908–1916 гг. инспектором Горного института Императрицы Екатерины II был профессор Петр Петрович Веймарн. В его обязанности входило составление и

редактирование учебных программ СПГИ по всем дисциплинам. Основным источником для изучения вопросов по организации образования послужили Программы по металлургическим и смежным дисциплинам, отредактированные П. П. Веймарном, включая составленные им лично, которые были изданы в типографии А. В. Орлова в период с 1915 по 1916 гг. Качество этих учебных программ было высоко оценено не только в СПГИ, но и Министерством образования. Во всяком случае, П.П. Веймарну именно в эти годы Министерством было предложено стать ректором Горного института, который строился в г. Екатеринбурге. В 1917 г. П. П. Веймарн возглавил этот новый российский институт, где по сей день ведется подготовка кадров для минерально-сырьевого комплекса, в том числе по металлургии. Профессор Веймарн внес выдающийся вклад не только в развитие отечественной науки, но и в организацию российского высшего образования.

В 1915 г. студентам-металлургам заводского разряда на третьем году обучения, согласно Программам курсов, профессором читались 4 часа лекций в неделю. Кроме того, под руководством ассистентов предусматривались 12 часов лабораторных работ по Технологии Топлива и Общей металлургии, 2 часа занятий по решению металлургических задач. 12 часов лабораторных работ по Специальной Металлургии проводились на 7–8 семестрах обучения (четвертый курс). Обучение в последние 9 и 10 семестры включало 6 часов еженедельных консультаций по дипломным работам и проектам. Зачету по курсу Технологии Топлива обязательно предшествовали выполнение работ по Качественному Анализу (Аналитическая Химия) и сдача зачета по курсу Электричества и Магнетизма.

Зачету по Общей Металлургии, согласно Программе, обязательно предшествовал зачет по курсам Минералогии и Основам Машиностроения.

Зачет по Специальной Металлургии (меди и других металлов, кроме железа) можно было получить только после сдачи зачетов по Общей Металлургии и Физической Химии.

В составе рекомендуемой литературы по перечисленным металлургическим и технологическим дисциплинам находим труды известных отечественных и зарубежных авторов. Например, по курсу Технологии Тепла и Топлива главным учебником является книга Д. Менделеева «Основы фабрично-заводской промышленности». По курсу Общей Металлургии рекомендуется «Конспект лекций по Общей Металлургии» академика А. Байкова. Кроме того, указан учебник по металлургии французского ученого L. Vabu на языке оригинала. Наличие в списке учебной литературы книг на иностранных языках (а значит, их можно было взять в библиотеке СПГИ!) было обычным делом. К примеру, в литературе по Специальной Металлургии можно обнаружить учебники на французском языке (E. Prost, 1912) и несколько англоязычных изданий (H. Hofman, 1914; H. Collins, 1910; H. Forbes Julian, 1910). Обилие иностранных изданий на языке оригинала (а не переводных) является отличительной чертой программ СПГИ 1915–1916 гг. по сравнению с современными программами Горного университета. Безусловно, это было полезной практикой, поскольку требовало от студентов-металлургов не просто знать языки, а владеть специальной терминологией на французском и английском языках. Обратим внимание, что рекомендуемые книги имеют дату издания не позднее 1910–1914 гг. Таким образом, основная учебная литература по Программам 1915–1916 гг., так же как и современные программы, требуемые для аккредитации, представляет собой учебники, изданные в последние 5 лет. Следует также добавить, что, согласно Программам, приведенная учебная литература рекомендуется помимо конспектов лекций самого преподавателя, читающего курсы (в 1915 г. это был проф. Асеев Н. П.).

Все программы, по которым обучались студенты СПГИ сто лет назад, помещались в небольшую папку, изготовленную в типографии, высотой 19 см при

ширине папки 12 см, толщиной в 3 см. В эту папку умещались отдельно сброшюрованные учебные программы по блоку дисциплин и по отдельным дисциплинам. В этой же папке находилась Инструкция 4 для двух летних практических занятий на заводах. Отдельная книжечка блокнот 5 в твердом переплете была очень удобна для студентов-металлургов. В ней помимо Программ, приведенных на рис. 2, были программы курсов: Metallurgia Чугуна, Железа и Стали; Пробирного Искусства; Золотого Дела. В этой же небольшой книжечке, которая умещалась в кармане, студент мог найти Программу курса Паровых Котлов; Правила для получения задания дипломного проекта по металлургии, представления его к защите и планы проектов; «Инструкцию Г.г. студентам для летних практических занятий на заводах».

Особенностью программы курса Metallurgia Чугуна, Железа и Стали являлось обилие в рекомендуемой учебной литературе не только книг ведущих отечественных и зарубежных ученых, но и ссылок на оригинальные статьи из научно-технических журналов по профилю читаемого курса. Например, на стр. 9 программы к разделу Получение Чугуна рекомендуются статьи из Журнала Русского Metallургического Общества 1911–1913 гг. издания, а также статьи из иностранных журналов *Metallurg. u. Chemic Engineering* (1913) и *Iron and Coal Tr. Rew.* (1911).

Чтобы получить зачет по этому курсу, изучаемому в VII и VIII семестрах, надо было сдать зачет по Физической Химии, Неорганической Химии, Минералогии, Общей Металлургии, а также по Аналитической Химии (Качественный и Количественный анализ). Выполнению работ по Пробирному Искусству, согласно программе этого курса, должно было предшествовать выполнение работ по Количественному анализу и зачеты по Общей Металлургии и Минералогии.

Особо следует сказать об уровне научной квалификации и профессионализме преподавателей, обучавших будущих металлургов в те годы и, прежде всего, о профессорах, которые читали курсы лекций и руководили практическими занятиями по фундаментальным дисциплинам. Эти дисциплины в значительной мере формировали знания студентов по теории металлургических процессов и их умения в области физико-химического анализа исходного сырья и получаемых металлических систем. В качестве лектора и руководителя работ по Аналитической Химии студенты-металлурги имели возможность видеть и слышать заслуженного профессора СПГИ Николая Семеновича Курнакова – академика Петербургской академии наук (1913). Курс Физической Химии читал и руководил работами по этому предмету ординарный профессор Петр Петрович Веймарн – молодой физикохимик, работы которого к 1915 г. получили мировую известность. В завершающих подготовку металлургов IX и X семестрах в качестве лектора и руководителя работ по курсу Пробирного искусства выступал ординарный профессор Иван Федорович Шредер, в ту пору директор Горного института. Уравнение Шредера в области физической химии растворов вошло во все учебники.

В преподаваемом им совместно с ассистентами (в лаборатории) курсе Пробирного Искусства для студентов-металлургов по заводскому разряду учили, как проводить пробы различных руд, металлов и сплавов. В частности, студенты осваивали на практических занятиях взятие проб на свинец, медь, серебро, золото, железо, марганец, цинк различными методами. Практикум в лаборатории завершался исследованием полиметаллических руд.

До 1914 г. курс Термодинамики студентам читал доцент кафедры физики СПГИ Абрам Федорович Иоффе. Его лекции пользовались большим успехом. Их, по воспоминаниям современников, приходили послушать даже студенты из других вузов. А. Ф. Иоффе – впоследствии академик АН СССР, организатор сети Физико-технических институтов по всему Союзу, научный руководитель нескольких будущих

нобелевских лауреатов по физике. Его имя ныне носит Физико-технический институт РАН в Санкт-Петербурге.

Таким образом, к обучению студентов-металлургов были привлечены профессионалы высочайшего уровня и ученые с мировым именем. Н. С. Курнаков, И. Ф. Шредер и П. П. Веймарн являлись не только выдающимися физикохимиками, но и признанными специалистами, которые внесли значительный вклад в развитие металлургии и новых технологий. Все трое – выпускники СПГИ по горнозаводскому отделению. Академик Н. С. Курнаков считается одним из основоположников физико-химического анализа металлических систем. Он развил новые представления в теории сплавов и стал организатором целого ряда отечественных металлургических (платиновые металлы, алюминий, магний) и галургических производств. В научных исследованиях и в промышленности используется его прибор для измерения высоких температур – пирометр Курнакова. Студенты разных поколений, обучавшиеся в Горном институте, изучали разработанные Н. С. Курнаковым способы химического анализа гремучего газа каменноугольных копей. Ученик Н. С. Курнакова и И. Ф. Шредера профессор П. П. Веймарн многими авторитетными экспертами рассматривается как отец-основатель современного нанотехнологического подхода, что обеспечило приоритет российской науки и Санкт-Петербургского горного института в области науки о нанотехнологиях и наноматериалах.

Н. С. Курнаков и П. П. Веймарн были не только основателями соответствующих научных школ, достижения которых активно используются по сей день в подготовке отечественных инженеров-металлургов и ученых, в том числе на кафедре Металлургии современного Горного университета (СПГУ). Их деятельность способствовала формированию целых династий специалистов для минерально-сырьевого комплекса. Например, согласно сведениям из программы по Аналитической Химии (Количественный анализ), ассистентом у Н. С. Курнакова работал инженер Белоглазов Константин Федорович (впоследствии он стал профессором). Начиная с 1973 г., на металлургическом факультете работал его потомок-выпускник Горного института Белоглазов Илья Никитич (1950–2011). В последние годы своей деятельности профессор И. Н. Белоглазов был деканом металлургического факультета и возглавлял кафедру автоматизации технологических процессов и производств. В настоящее время на том же факультете (теперь он называется факультетом переработки минерального сырья) успешно работает доцент Белоглазов Илья Ильич – сын И. Н. Белоглазова.

Программы учебных курсов, отредактированные П. П. Веймарном и изданные в 1915–1916 гг., отличаются краткостью, высоким научным уровнем и относительно небольшим количеством рекомендуемой учебной литературы. Программы по фундаментальным дисциплинам невелики по объему: Физическая Химия – 7 страниц, Термодинамика – 5 страниц. Программы напечатаны типографским путем на страницах, которые по размеру меньше, чем современный формат А5. Сборник 1 всех программ сопоставим по размерам с современным айфоном и айпадом. Программы СПГИ 1915–1916 гг. являются более компактными, чем распечатанные на бумаге современные программы СПГУ. Например, средний объем учебной программы по одной дисциплине, подготовленной по требованиям 2018 г., составляет не менее 35 страниц печатного текста на листах формата А4. Суммарный объем программ, разработанных по всем направлениям подготовки только на кафедре физики, составляет более 3000 страниц. Если учесть, что сейчас в СПГУ порядка 40 кафедр, общий объем учебных программ по всему университету составляет в распечатанном виде не менее ста тысяч страниц. Напомним, что сто лет назад все программы СПГИ умещались в папке формата А5 толщиной в 3 см.

Приведем также несколько комментариев по содержанию и рекомендуемым

литературным источникам, ориентируясь на учебные программы СПГИ для фундаментальных дисциплин. Программа по Физической Химии (1916), составленная и отредактированная самим П. П. Веймарном, содержит всего два источника учебной литературы по названному курсу. Первый источник представляет собой переведенный на русский язык учебник «Основы физической химии» (1911) нобелевского лауреата по химии Вильгельма Оствальда. В качестве второго рекомендуемого источника учебной литературы выступает «Краткий учебник дисперсоидологии» (1915) А. М. Янека – одного из наиболее талантливых учеников П. П. Веймарна. Программа по Физической Химии содержит 7 разделов: Вещества, Стехиометрия, Химическая Термодинамика, Химическая Кинетика, Электрохимия, Элементы Дисперсоидологии, Фотохимия. Содержание этих разделов, особенно разделов Стехиометрия и Элементы Дисперсоидологии, не потеряло своей актуальности и для современного фундаментального естествознания, и для развития новых наукоемких технологий. Владение понятиями стехиометрии и закона постоянства состава веществ, изучаемыми ныне в курсе Общей химии, остается важным аспектом разработки материалов с заданными и воспроизводимыми свойствами. Дисперсоидологию, предложенную как новый раздел физической и коллоидной химии и разработанную П. П. Веймарном, он определял как «науку о поверхностях и процессах на них совершающихся». Современные эксперты рассматривают дисперсоидологию и ее законы в качестве научной основы нанотехнологий XXI века.

В программе курса Термодинамики, читавшегося с 1915 г. С. О. Майзелем, список рекомендуемой учебной литературы включает 6 наименований и начинается со ссылки на «Курс термодинамики» (1914) предшествующего лектора – А. Ф. Иоффе. Среди других учебников, предлагаемых программой курса, надо выделить «Термодинамику» и «Восемь лекций по теоретической физике» Макса Планка – нобелевского лауреата по физике. Список рекомендуемой литературы завершала ссылка на статью о природе теплоты в научном Журнале «Новые идеи в физике». Содержание курса Термодинамики не сильно отличается от его современной трактовки. Основное отличие состоит в том, что сегодня вопросы теплового излучения (законы Кирхгофа и Стефана–Больцмана) в технических университетах преподают, как правило, в курсах лекций по физике.

Учебно-методические материалы (семинарские занятия)

Дисциплина (модуль)

«Основы нанотехнологии»

Темы для подготовки к семинарским занятиям.

1. Физические методы нанотехнологий;
2. Творческое наследие П.П. Веймарна и его развитие в современных исследованиях Горного университета.

Материалы для самостоятельной подготовки к семинарскому занятию.

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 164 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Наука-Физматлит, 2007. – 416 с.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
4. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. – 336 с.

5. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии: Учебник, М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 397 с. гриф УМО

6. Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240 с.

7. Корсаков В.Г., Сырков А.Г., Велютин Л.П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб.: РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)), 2002. – 64 с.

**Учебно-методические материалы (конспекты лекций)
Дисциплина (модуль)
«Плазменные нанотехнологии»**

Нами обнаружено ранее неизвестное явление фазового превращения аморфного мелкодисперсного углерода в графен/графеноподобную структуру, интеркалированную цезием, в среде низкотемпературной газоразрядной цезиевой плазмы термоэмиссионного преобразователя тепловой энергии в электрическую. Открытие относится к приоритетному направлению науки «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», критической технологии «Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов» (в соответствии с Указом Президента РФ от 07. 07. 2011 №899 «Об утверждении приоритетных направлений науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации с изменениями и дополнениями от 16. 12. 2015).

Термоэмиссионное преобразование тепловой энергии в электрическую, использует уникальный термодинамический цикл преобразования энергии с самым высоким нижним значением его температуры, соответствующим изменению температуры коллектора (T_c) в диапазоне 700 – 1200 К, и, соответственно, упрощающим сброс непреобразованной теплоты излучением пропорционально T_c^4 (согласно уравнению Стефана-Больцмана). Это приводит к более эффективному использованию термоэмиссионных преобразователей (ТЭП) по сравнению с другими методами прямого (фотоэлектрический, термоэлектрический) и машинного (в турбо-электрогенераторах) преобразования с ядерным, солнечным и газопламенным нагревом в различных проектах энергетических установок (ЭУ) для обеспечения электропитанием различных потребителей в космосе (в т. ч. на планетных ЭУ), в воздушной среде, на земле и в водной среде.

Успешно решенные ранее отечественной наукой и техникой пионерские задачи создания термоэмиссионных ядерных энергетических установок (ЯЭУ) 1-го поколения «ТОПАЗ» и «Енисей» стимулировали проведение в конце 20-го и начале 21-го века проблемно-ориентированных фундаментальных и прикладных исследований, направленных на увеличение энергоэффективности рабочего процесса в ТЭП ЭУ 2-го поколения и поиск путей радикального увеличения к.п.д. (в разы) и ресурса (примерно на порядок).

В этой связи результаты экспериментальных исследований под руководством проф. Л. Холмлида (L. Holmlid) из Гетеборгского университета (Швеция), опубликованные в 90-х годах прошлого столетия, использующие теоретическую модель и представления проф. Э. А. Маныкина из НИЯЭУ МИФИ с коллегами о возможности образования конденсата возбужденных состояний (КВС) щелочных металлов, а также сначала в Швеции позднее в России (ГНЦ РФ-ФЭИ, Санкт-Петербургский Горный университет), полученные в ТЭП с динамической подачей пара цезия через перфорированный коллектор, покрытый слоем аморфного

мелкодисперсного углерода толщиной около 0,1 мм, показали уникальные характеристики по энергоэффективности рабочего процесса преобразования тепловой энергии в электрическую:

- работа выхода электронов коллектора в среде низкотемпературной цезиевой плазмы, содержащей КВС цезия, Φ_C менее 1 эВ;
- обобщенные показатели эффективности ТЭП, так называемый барьерный индекс V_B – совокупный показатель потерь генерируемого ТЭП напряжения на Φ_C и транспортных потерях электронов (дуговые потери напряжения V_d) $V_B \approx \Phi_C + V_d$, имел значение $\sim 1,6$ эВ, что соответствует значениям электродного к.п.д. $\sim 20\%$ при температуре эмиттера $T_E = 1600$ К.

Высокоэффективный рабочий процесс таких ТЭП с динамической подачей в межэлектродный зазор (МЭЗ) паров цезия так же привлекает потенциальной возможностью увеличения ресурса за счет снижения T_E на 400-500 градусов по сравнению с преобразователями в термоэмиссионных ЯЭУ 1-го поколения и возможностью активной очистки МЭЗ от эмиссионно-активных примесей, как правило ухудшающих эмиссионные, а затем и выходные электрические характеристики электрогенерирующих систем (каналов), т. н. ЭГС и ЭГК.

Л. Холмлид с коллегами назвали обнаруженное ими КВС цезия в МЭЗ ТЭП (см. рис. 1) Ридберговским веществом (РВ или RM) из-за сходства его структуры со структурой плазменного кристалла, схема которого показана на рис. 2.

Согласно современным представлениям, КВС в состоянии Ридберговского вещества представляет собой конденсат кластеров какого-то вещества (чаще всего паров щелочных металлов), состоящих из большого количества возбужденных атомов (до 1000 атомов согласно). Атомы щелочных металлов при энергии возбуждения, близкой к энергии ионизации, увеличивают свои размеры, которые могут достигать величины 10^{-6} - 10^{-5} см и при плотности 10^{17} - 10^{18} см $^{-3}$ образовывать метастабильный КВС со свободным газом валентных электронов.

Цезий (межэлектродная среда термоэмиссионных преобразователей) в состоянии КВС имеет газовую плотность ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$), низкую работу выхода электронов (0,2-0,7 эВ) и высокую электропроводность ($\sim 10^{-3}$ Ом·м). В определенных условиях КВС цезия может находиться в газообразной упорядоченной форме за счет образования, так называемого газового (плазменного) кристалла.

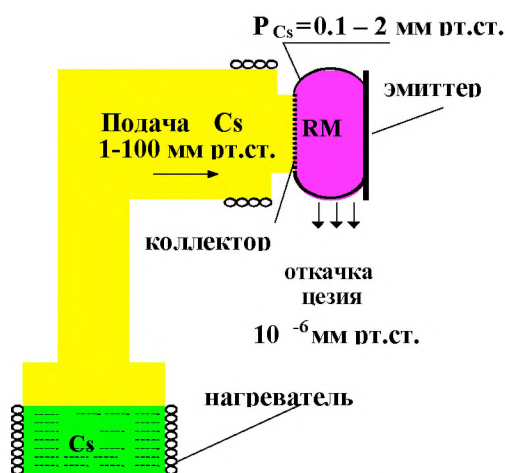


Рис.1. Схема экспериментального ТЭП с РВ группы Холмлида.

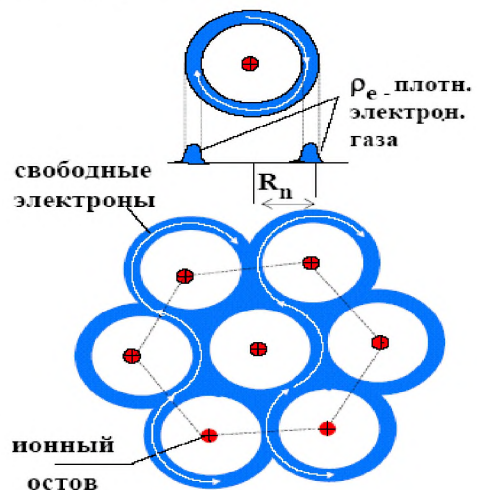


Рис.2. Принципиальная схема образования плазменного кристалла КВС цезия (ридберговского вещества). R_n – радиус ридберговского атома, у которого n – главное квантовое число.

КВС цезия имеет, кроме высокой электропроводности и низкого значения работы выхода электронов, и другие весьма привлекательные для возможных технических приложений свойства:

- температура плавления 450-550 К;
- внутренняя энергия ~ 4 эВ/атом;
- время жизни до 100 часов (огромная величина, намного превосходящая время жизни изолированных возбуждённых атомов).

По своей сути образование ридберговского вещества является не только фундаментальным результатом в области поиска новых форм существования материи (в нашем случае это физика неидеальной плазмы), но и привлекает возможностью его использования в технических устройствах, например, термоэмиссионных преобразователях, лазерах в инфракрасном диапазоне волн и др. Для таких устройств внедрение КВС в их рабочий процесс в полной мере относится к инновационной технологии, обещающей прорывное улучшение технических характеристик.

Приведённые здесь основные положения теории РВ, безусловно, не являются исчерпывающими в представлении всех уникальных свойств КВС интересующих нас щелочных металлов. Среди последних особо интересен цезий. Низкое значение работы выхода и высокая электропроводность КВС цезия априори должны уменьшить потери энергии ТЭП, которые в традиционных режимах работы (без КВС) в первую очередь связаны с достаточно высокими значениями работы выхода коллектора $\Phi_c \sim 1,5$ эВ, затратами на ионизацию пара цезия и перенос зарядов в межэлектродном пространстве. Это т.н. дуговые потери выходного напряжения $V_d \approx 0,5$ эВ – величина, характерная для слабоионизованной цезиевой плазмы ТЭП при протекании через неё электрического тока плотностью $j = 1-100$ А/см².

Эксперимент (общая характеристика)

Основные экспериментальные исследования РВ, подтвердившие её образование в межэлектродной среде ТЭП, были проведены двумя группами исследователей:

- под руководством Л. Холмлида в Гетеборгском университете в 90-х годах прошлого столетия;

- под руководством В.И. Ярыгина в ГИЦ РФ-ФЭИ (Обнинск) в 2000-х годах, они были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 02-02-96021, 03-02-96333, 04-02-97246, 07-02-96418, 12-02-97511).

На текущем этапе исследований, который предшествовал установленному в настоящей заявке на научное открытие ранее неизвестного свойства фазового превращения аморфного мелкодисперсного углерода в графен/графеноподобную структуру, к группе В. И. Ярыгина присоединилась группа плазменных исследований профессора А. С. Мустафаева из Санкт - Петербургского Горного университета, что позволило провести комплексные экспериментальные исследования не только рабочего процесса в более совершенном, чем у шведов, лабораторном ТЭП с электродной парой Pt– эмиттер – (Ni+C) –коллектор, включающих электрофизические, эмиссионные, оптические, спектроскопические измерения, сформировать базу данных с атласом вольтамперных характеристик (ВАХ), необходимой для проведения проектных работ по созданию термоэмиссионных ЭУ различного назначения, но также, после окончания экспериментов, провести демонтаж коллектора и подвергнуть его исследованию состава, структуры методом электронной оже-спектроскопии, электронной микроскопии и микроанализа.

Результаты совместного комплексного исследования позволили разработать физическую модель процесса и сделать вывод, что основной причиной увеличения энергоэффективности такого ТЭП стал процесс превращения аморфного

мелкодисперсного углерода на коллекторе в графен/графеноподобную структуру с образованием новой электронной системы «кластеры КВС цезия – графен/графеноподобная структура – интеркалированный цезий – металлическая подложка» с аномально низким значением $\Phi_C \approx 1$ эВ.

В них под явлением интеркалирования понимается аналогично проникновение цезиевых атомов (кластеров), адсорбированных на двумерной пленке из графен/графеноподобной структуры, под пленку. Соответственно, под графеном – двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем углерода толщиной в один атом (~ 1 нм), находящемся в SP^2 – гибридизации и соединенным посредством σ и π – связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку, а под графеноподобной структурой – «стопку» графеновых слоев с количеством таких слоев от десятков до сотен.

Заметим, что за способ получения графена путем механического отщепления слоя от высокоориентированного пиролитического графита на подложке окисленного кремния, передовые опыты с графеном А. К. Гейму и К. С. Новоселову была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год.

По современным представлениям графен является своеобразным «строительным» блоком при формировании графеноподобной структуры, см. рис.3.

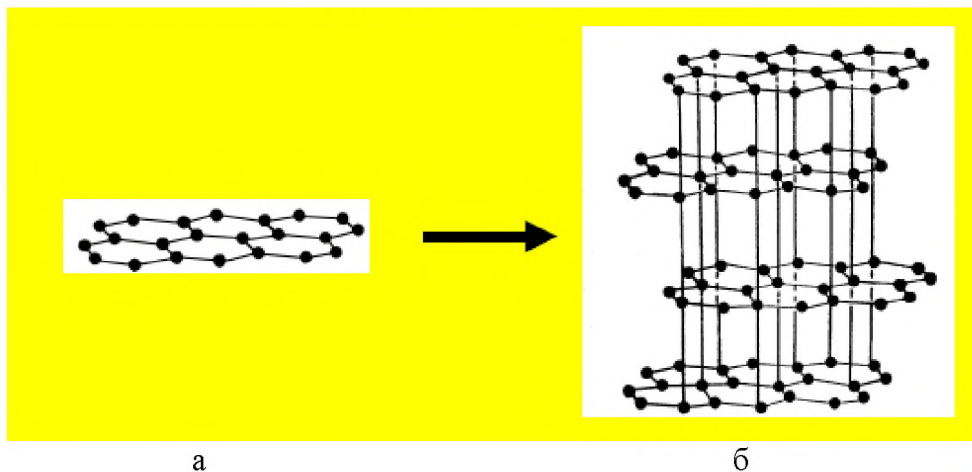


Рис. 3. Принципиальная схема графена (а) и графеноподобной структуры (б).

Основной интерес в различных прикладных задачах и технических устройствах представляет использование графен/графеноподобных структур, интеркалированных атомами щелочных металлов, например, цезием в межплоскостное пространство графеноподобных структур (рис. 3б) для увеличения расстояния между соседними слоями и их расщепления.

Толщина графена, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа, составляет ~ 1 нм. Для его получения в литературе описаны различные способы такие, как электронная литография, реактивное плазменное травление, химические методы осаждения из газовой фазы и др.

Графен/графеноподобные структуры имеют уникальные физические свойства такие, как увеличенная теплопроводность, электропроводность, прочность и др.

В ходе исследований Л. Холмлида рабочего процесса в ТЭП с РВ, в котором был использован никелевый перфорированный коллектор с пленкой аморфного мелкодисперсного углерода, соответствующая связь достигнутой $\Phi_C \approx 1$ эВ с электронной структурой на коллекторе не была установлена. Эта задача была основной, решенной совместными усилиями научных групп профессоров В. И. Ярыгина и А. С. Мустафаева.

Результаты в Гетеборге, Обнинске и Санкт-Петербурге были получены в низкотемпературном лабораторном ТЭП (диоде с плоской геометрией электродов) при организации рабочего процесса преобразования тепловой энергии в электрическую путём динамической подачи паров цезия в межэлектродное пространство через перфорированный коллектор, покрытый аморфным мелкодисперсным углеродом, в дуговом разряде с низкотемпературной цезиевой плазмой между эмиттером (в Гетеборге – молибденовым, в Обнинске – платиновым) и коллекторами из тантала и никеля. Образованию КВС цезия в таком ТЭП, приведшему к существенному увеличению (в 2-3 раза) его эффективности (к.п.д.), предшествовала электроразрядная активация коллектора при температуре 650 - 750 К.

Следует отметить, что повышение эффективности ТЭП прямо связано с уменьшением работы выхода электронов коллектора, уменьшением сопротивления межэлектродной среды и связанных с ними затрат энергии на поддержание между эмиттером и коллектором дугового режима в квадранте вольтамперной характеристики, в котором происходит генерация постоянного тока и напряжения и, тем самым, – к уменьшению V_B .

Чем ниже значение V_B в таком рабочем процессе, тем выше электродный к.п.д. (без учёта потерь на «внешнем» электрическом сопротивлении). Текущие достижения по V_B для ТЭП в традиционных (неридберговских) режимах работы составляют ~2,2-2,1 эВ (электродный к.п.д. 8% и 12 % при соответствующей температуре эмиттера 1600 К и выше). Эта констатация сделана по публикациям в виде обобщённых данных об эффективности ТЭП с различными электродными парами материалов и схемами организации рабочего процесса термоэмиссионного преобразования энергии, за последние ~35 лет, полученными в лаборатории фундаментальных и прикладных проблем преобразования энергии ГНЦ РФ-ФЭИ.

Группа Л. Холмлида провела исследования, в которых впервые экспериментально обнаружила РВ в так называемом «открытом» ТЭП, см. рис. 1. В нем через перфорированный коллектор из никеля, покрытый тонким слоем аморфного мелкодисперсного углерода путём нанесения на него коллоидного раствора графита (т.н. «аквадага»), непрерывно подавался пар цезия на молибденовый эмиттер. После прохождения цезиевого пара через межэлектродную среду с образованием РВ цезиевый пар конденсировался на холодных стенках вакуумной камеры, в которой помещался «открытый» ТЭП. Несмотря на то, что в этих экспериментах впервые была зарегистрирована самая высокая к тому времени эффективность ТЭП, соответствующая $V_B = 1,64$ эВ при работе выхода электронов коллектора $\Phi_C \approx 0,64$ эВ в межэлектродной среде с РВ, образование которой подтверждалось также результатами масс-спектрометрии межэлектродной среды и соответствующей формой вольтамперной характеристики (ВАХ) (см. рис. 4), результаты группы Л. Холмлида на том этапе исследований были восприняты термоэмиссионным сообществом настороженно. Последнее было обусловлено использованием группой Л. Холмлида упрощённой схемы организации термоэмиссионного рабочего процесса в диоде с ленточным прямонакальным эмиттером (из молибденовой фольги $2 \times 1 \times 0,02$ см) и «сеточным» плохо охлаждаемым с неконтролируемой температурой коллектора. В таком диоде было невозможно сравнить его характеристики с ТЭП с традиционной равновесной подачей цезиевого насыщенного пара в межэлектродное пространство. Далее будем называть подачу паров цезия в ТЭП через перфорированный коллектор динамической. В ТЭП с РВ она была предложена и запатентована Л. Холмлидом с коллегами.

Действительно, неизотермичность, неэквипотенциальность электродов, возможное влияние примесей из остаточных газов вакуумной камеры, в которой был помещён «открытый» ТЭП, наличие плохо контролируемых краевых эффектов на

электродах ТЭП, отсутствие возможности сравнивать характеристики «открытого» и традиционного ТЭП, безусловно, значительно увеличивает систематическую экспериментальную погрешность измерений характеристик ТЭП и их интерпретацию, делает выводы группы Л. Холмлида неоднозначными и обоснованно критикуемыми специалистами в области термоэмиссии. К сожалению, это неизбежно привело к потере времени практического использования ТЭП с РВ.

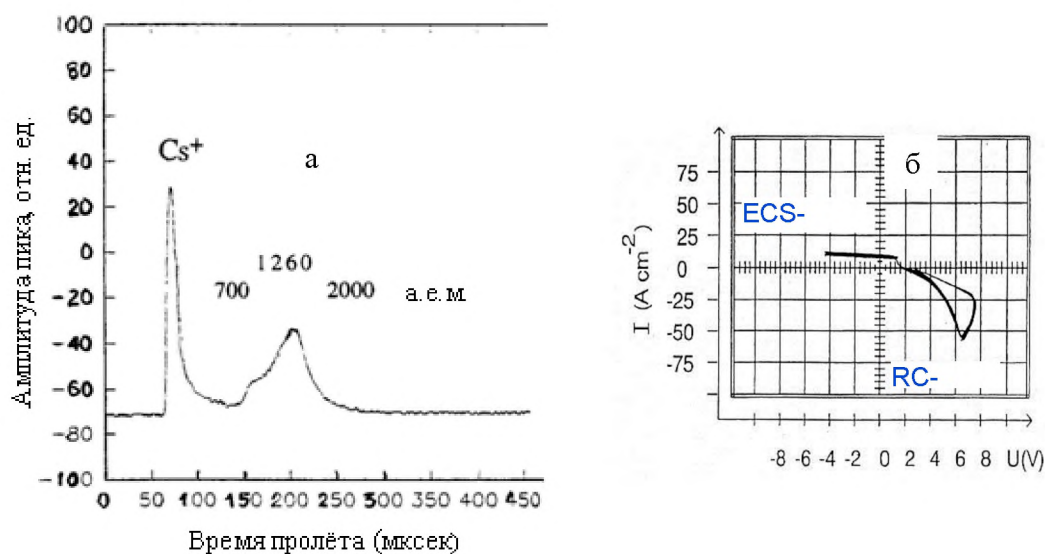


Рис.4. Основные результаты, полученные группой Л. Холмлида в термоэмиссионном диоде при образовании РВ: *а* – типичный масс-спектр, измеренный время пролётным методом (TOF), межэлектродной цезиевой среды, содержащей РВ; *б* – типичная вольтамперная характеристика с $V_B = 1,64$ эВ ($\Phi_C \approx 0,64$ эВ). $T_E = 1680$ К; $T_C = 553$ К; $d = 0,4$ мм.

Потребовалось практически десятилетие, чтобы осознать важность результатов группы Л. Холмлида, создать более совершенный по схеме организации рабочего процесса и конструкции лабораторный экспериментальный ТЭП, в котором были устранены вышеописанные недостатки «открытого» ТЭП и впервые в одних и тех же условиях проведено сравнение характеристик ТЭП с традиционной и динамической подачей паров цезия в межэлектродное пространство, причём оригинальный коллекторный узел для такого ТЭП был любезно предоставлен Р. Свенссоном из группы Л. Холмлида.

Проведенные нами экспериментальные исследования рабочего процесса и характеристик ТЭП в рекомендованных группой Л. Холмлида режимах активации электродов и измерений ВАХ не только качественно подтвердили экспериментальные результаты Л. Холмлида об образовании КВС цезия (РВ), но и существенно расширили физические представления о таком высокоэффективном низкотемпературном ТЭП и количественно определили основную область изменения его выходных электрофизических характеристик и внутренних параметров термоэмиссионного рабочего процесса с динамической подачей пара цезия.

Таким образом, установленное нами, ранее неизвестное и описанное в заявке на научное открытие явление фазового превращения аморфного мелкодисперсного углерода в графен/графеноподобную структуру в среде разрядной низкотемпературной цезиевой плазмы термоэмиссионного преобразователя, причиной которого стало взаимодействие пленки аморфного мелкодисперсного углерода на металлической подложке – коллекторе ТЭП с цезиевой плазмой, содержащей кластеры

КВС цезия, а следствием – образование на коллекторе ТЭП новой электронной системы «кластеры КВС цезия – графен/графеноподобная структура – интеркалированный цезий – металлическая подложка» с аномально низким значением работы выхода электронов ~ 1 эВ. В случае отсутствия над графен/графеноподобной структурой, интеркалированной цезием, низкотемпературной цезиевой плазмы работа выхода электронов повышается от значений ~ 1 эВ до ~ 2 эВ. Оба эти состояния установленной нами электронной системы с диапазоном изменения работы выхода от ~ 1 эВ до ~ 2 эВ имеют большое практическое значение, которое будет подробно рассмотрено в разделе 5 «Область научного и практического назначения».

Научная значимость описываемого в настоящей работе научного открытия заключается в установлении физического механизма превращения аморфного мелкодисперсного углерода на металлической подложке в кристаллическую гетерогенную двумерную графен/графеноподобную структуру после воздействия на пленку аморфного мелкодисперсного углерода активационного процесса с газоразрядной цезиевой низкотемпературной плазмой, содержащей КВС цезия, и, тем самым, управляемого получения аномально низких значений работы выхода электронов в диапазоне $\sim 1-2$ эВ. При этом установлено фундаментальное научное положение, заключающееся в том, что взаимодействие КВС цезия с аморфным мелкодисперсным углеродом приводит к модификации его поверхности, в результате которой аномально снижается работа выхода электронов до значения ~ 1 эВ по сравнению с известным в литературе значением $\sim 4,5$ эВ для слоистых двумерных структур углерода и снижения последней величины всего на $0,2-0,3$ эВ при интеркаляции слоистых графеноподобных/углеродных структур электроположительными атомами (Cs, K, Na и др.).

Таким образом, нами установлен новый физический механизм ранее неизвестного явления превращения пленки аморфного мелкодисперсного углерода в гетерогенную анизотропную двумерную структуру углерода и управляемого снижения ее работы выхода электронов до аномально низких значений $\sim 1-2$ эВ за счет образования дипольного момента на границе раздела графен/графеноподобной структуры с низкотемпературной цезиевой плазмой, содержащей КВС цезия.

Практическая значимость описываемого в настоящей заявке научного открытия заключается в использовании экспериментально установленного высокоэффективного низкотемпературного термоэмиссионного рабочего процесса преобразования тепловой энергии в электрическую с $\Phi_C \sim 1$ эВ и $V_B \sim 1,6$ эВ, обеспечивающего кратное увеличение к.п.д. при $T_E = 1300, 1600$ и 1800 К ($T_C \approx 710$ К) до соответствующих значений 16, 20, 26%. Последнее открывает перспективу проведения проектных работ по созданию электрогенерирующих систем в составе нового поколения ЭУ различного назначения с ядерным, газопламенным и др. видами нагрева эмиттеров ЭГС и ЭГК с использованием нашей базы данных об эмиссионных характеристиках электродов и вольтамперных характеристиках (изотермических и эквипотенциальных) в широком диапазоне изменения $T_E, T_C, T_{Cs}/P_{Cs}, d$. Пример практического использования таких ЭГК в атомных станциях малой мощности (АСММ) описан в разделе 5 на примере проектирования АСММ типа «АИСТ-МП» – атомный источник тока для морских платформ.

Другим важным практическим результатом является использование гетерогенных двумерных графен/графеноподобных структур, активированных в цезиевой плазме с КВС цезия до значения работы выхода ≤ 2 эВ, для изготовления термоэмиссионной тепловой защиты (ТЭТЗ) – теплозащиты элементов (обтекателей) атмосферных гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА). В них использование ТЭТЗ с работой выхода ≤ 2 эВ за счет электронного охлаждения может снизить температуру теплонапряженных элементов ЛА на ~ 1000 градусов. Практический пример

возможного использования подобных ТЭТЗ описан в разделе 5.

2. Сведения о приоритете

Впервые о превращении аморфного мелкодисперсного углерода на коллекторе ТЭП в результате воздействия цезиевой низкотемпературной плазмы, содержащей КВС цезия, в графен/графеноподобную структуру с $\Phi_C \sim 1$ эВ по данным исследований образца коллектора после эксперимента в ТЭП с динамической подачей паров цезия через перфорированный коллектор при изучении его поверхности и приповерхностной области методом электронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии (в аналитической установке JSM - 6700F японской фирмы JEOL по данным энергодисперсионного анализа вторичных электронов) в было сделано предположение о соответствующем фазовом превращении аморфного мелкодисперсного углерода в новую гетерогенную структуру, содержащую 40-60% (ат.) углерода, 20-30% (ат.) цезия, и 10-20% кислорода (XLI Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС, 10-14 февраля 2014 г.).

Но уже в статье по результатам исследований по гранту РФФИ №12-02-97511 в разделе 4 «Наноструктурированная поверхность эффективного коллектора на основе системы «никель-графен» вывод о превращении пленки аморфного мелкодисперсного углерода при взаимодействии с межэлектродной средой ТЭП, содержащей КВС цезия при динамической подаче паров цезия, в графен/графеноподобную структуру, интеркалированную цезием, с $\Phi_C \sim 1$ эВ (рис. 6 - 8) сделан утвердительно.

3. Сущность открытия

При описании сущности открытия ранее неизвестного явления фазового превращения пленки аморфного мелкодисперсного углерода при взаимодействии с газоразрядной цезиевой низкотемпературной плазмой, содержащей КВС цезия, в двумерную графен/графеноподобную структуру, интеркалированную цезием, с аномально низким значением работы выхода электронов в диапазоне изменения от 1 эВ до 2 эВ (при различных рабочих условиях) для пояснения воспользуемся логическим изложением экспериментально-технологического процесса в виде отдельных основных этапов.

1 этап – выбор электродной пары (Pt– эмиттер) – (Ni –коллектор) в составе лабораторного ТЭП с плоской геометрией электродов (см. рис. 5) в составе экспериментального ТЭП электрофизического стенда, устройство которого будет описано в разделе 4.

Выбор электродной пары Pt–Ni в качестве базовой обусловлен наличием у группы В.И. Ярыгина экспериментальной базы данных для нее с эмиссионными характеристиками электродов, атласом ВАХ в широком диапазоне изменения T_E , T_C , T_{Cs}/P_{Cs} , d , данными о температурной эволюции элементного состава и работы выхода представительных образцов электродов. В частности, для Ni –коллектора, содержащем фоновые примеси углерода (не более $10^{-2}\%$ мас.) были получены минимальные значения работы выхода коллектора и барьерного индекса в традиционном рабочем режиме ТЭП: $\Phi_C \simeq 1,5$ эВ и $V_B \simeq 2$ эВ.

Эти данные далее послужат реперными значениями при сравнении с характеристиками ТЭП с КВС цезия и с пленкой мелкодисперсного углерода на коллекторе.

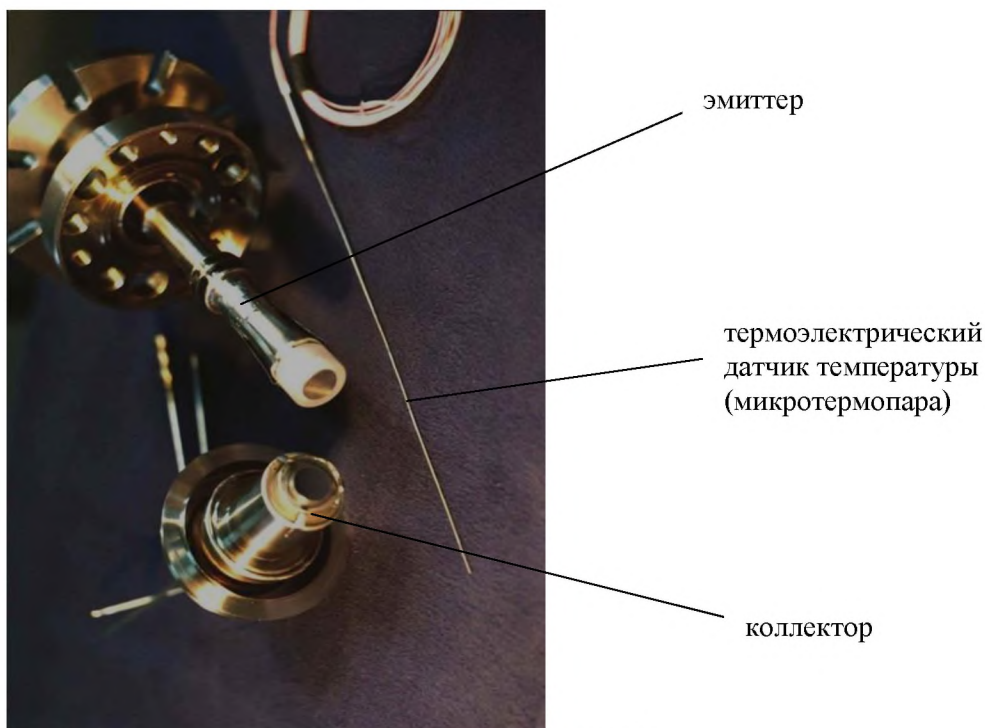


Рис. 5. Внешний вид узлов эмиттера и коллектора.

2 этап – нанесение на поверхность Ni –коллектора, представляющего собой диск из никелевой фольги толщиной 0,2 мм, диаметром 8 мм, в котором технологическим лазером выполнена перфорация в виде 121 отверстия диаметром ~ 0,1 мм и шагом 0,4 мм, шпателем был нанесен слой аморфного мелкодисперсного углерода толщиной ~ 0,1 мм (размер углеродных частиц в порошке составлял 5-10 мкм) в виде коллоидного (водного) раствора (аквадаг).

Отверстия в перфорированном коллекторе со стороны углеродной пленки после нанесения открывались путем его продувки сжатым воздухом, за которой следовала технологическая процедура сушки аквадага в муфельной печи при температуре ~ 100°C.

Внешний вид коллекторного узла до и после экспериментов в ТЭП с КВС цезия приведен на рис.6.



Рис.6. Внешний вид узла коллектора: а –после нанесения аморфного мелкодисперсного углерода (до продувки отверстий перфорации); б –после экспериментов в ТЭП (длительностью ~1000 час) с КВС цезия.

3 этап – активация коллектора в газоразрядном (дуговом) режиме работы ТЭП с достижением КВС цезия в межэлектродной среде. Она проводилась после завершения штатной электровакуумной процедуры обезгаживания ТЭП и его

вакуумно-цезиевых коммуникаций в течение примерно 150 часов до достижения давления эмиссионно-активных остаточных газов (H_2 , H_2O , CO , CO_2) $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст., соответствующего их фоновым значениям парциального давления.

На рис. 7 приведены экспериментальные ВАХ, полученные в процессе активации коллектора.

Видно, что кривые 6-10 соответствуют образованию КВС цезия (см. рис. 8), которые являются основной причиной, как было установлено методами микроанализа поверхности коллектора после экспериментов, превращения пленки аморфного мелкодисперсного углерода в графен/графеноподобную структуру, при интеркаляции которой и адсорбции на ней кластеров КВС цезия, как следствие, происходит снижение работы выхода электронов до аномально низкого значения ~ 1 эВ, рис. 9.

На рис.9 показано достижение $\Phi_C \sim 1$ эВ при параметре Рейзора $T_C / T_{Cs} \approx 1,2$ (названного так в честь известного американского исследователя N. Rasor, впервые предложившего использовать отношение T_C / T_{Cs} в качестве своеобразного критерия подобия рабочих условий на коллекторе, непосредственно связанного со степенью его покрытия цезием). В нашем случае T_{Cs} соответствует парциальному P_{Cs} в МЭЗ после редуцирования (примерно в 10 раз) давления пара цезия на перфорированном коллекторе (методика определения степени редуцирования давления пара цезия при его динамической подаче через отверстия в Ni-коллекторе будет рассмотрена в разделе 4).

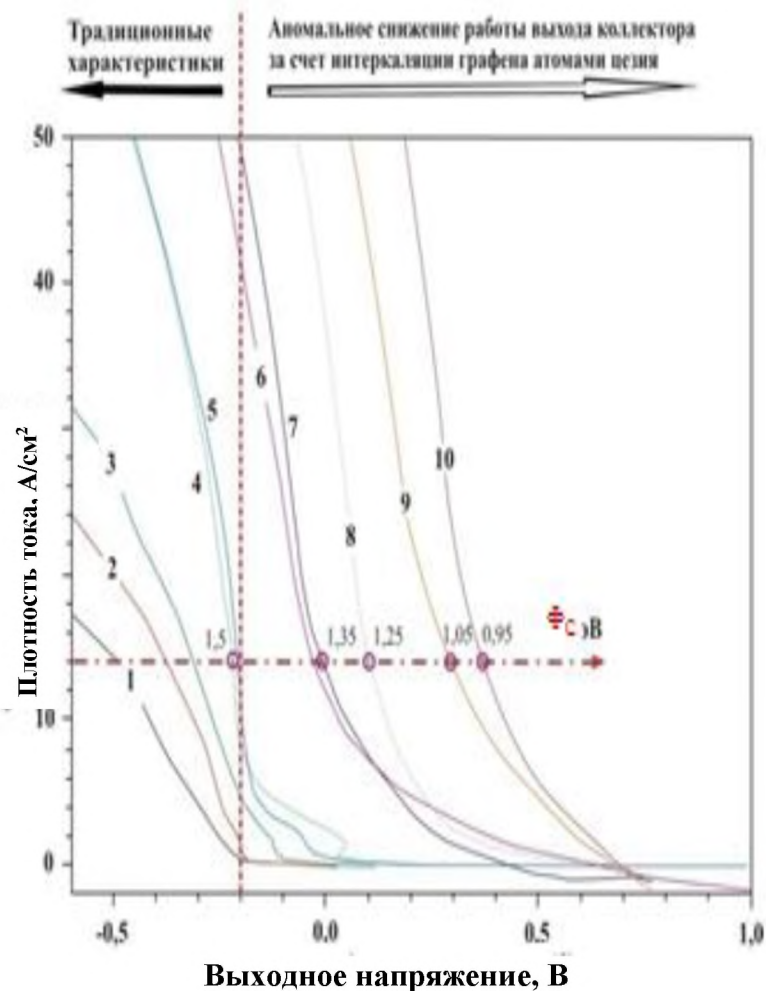


Рис.7. Изменение вида характеристик ТЭП в процессе активации коллектора с динамической подачей цезия. $T_E = 1350$ К, $T_C = 750$ К, $T_{Cs} = 570$ К (температура

цезиевого резервуара в тракте подачи цезия перед перфорированным коллектором), $d = 0.3$ мм.

Кривые соответствуют времени активации (мин.): 1 – 0; 2 – 6; 3 – 17; 4 – 32; 5 – 65; 6 – 160; 7 – 165; 8 – 180; 9 – 185; 10 – 190.

без КВС

с КВС

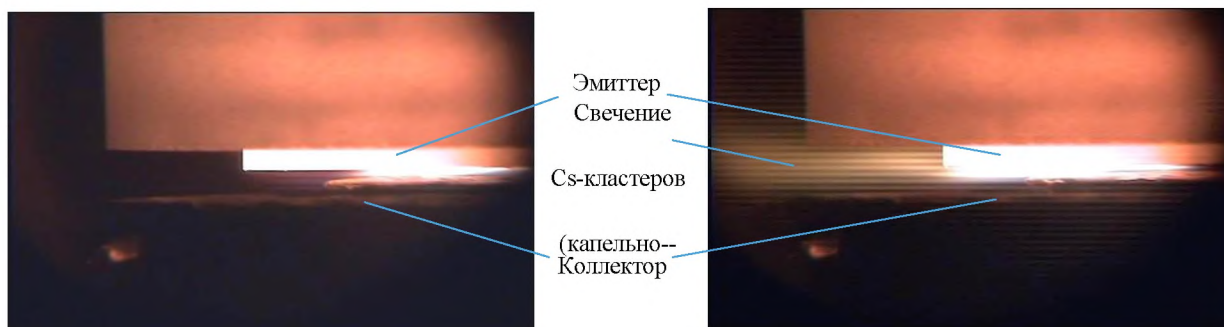


Рис.8. Вид межэлектродного пространства в ТЭП в газоразрядном режиме работы: $T_E = 1576$ К, $T_C = 668$ К, подача Cs – $T_C / P_{Cs} = 663,8$ К/17,2 мм рт. ст., $d = 0.3$ мм.

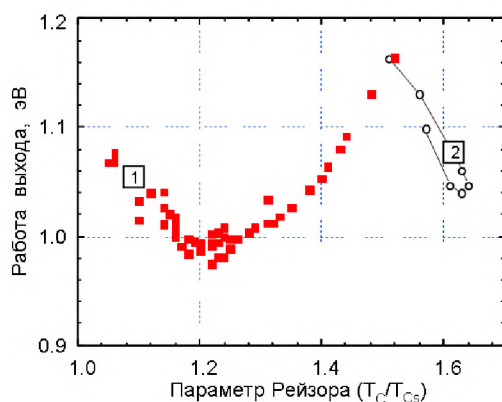


Рис.9. Зависимость работы выхода коллектора ТЭП с КВС цезия в зависимости от параметра Рейзора: 1 – динамическая подача Cs; 2 – традиционный режим с равновесной подачей Cs (после ~ 25 часов работы в режиме с КВС).

4 этап –завершение формирования графен/графеноподобной структуры (рис. 10) по механизму, аналогичному схеме на рис. 11, интеркалированного кластерами цезия (см. рис. 12), в состав которых входят атомы С, О, Ni, Мо и Cs.

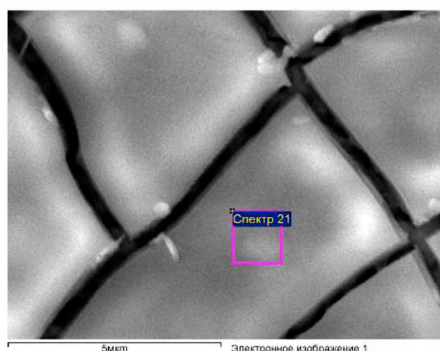


Рис.10. SEM-изображение структуры поверхности коллектора в области концентрического кольца вокруг отверстия.

Здесь SEM –структурный анализ поверхности электронной растровой микроскопией (режим вторичных электронов при энергии первичного пучка электронов 20 кэВ).

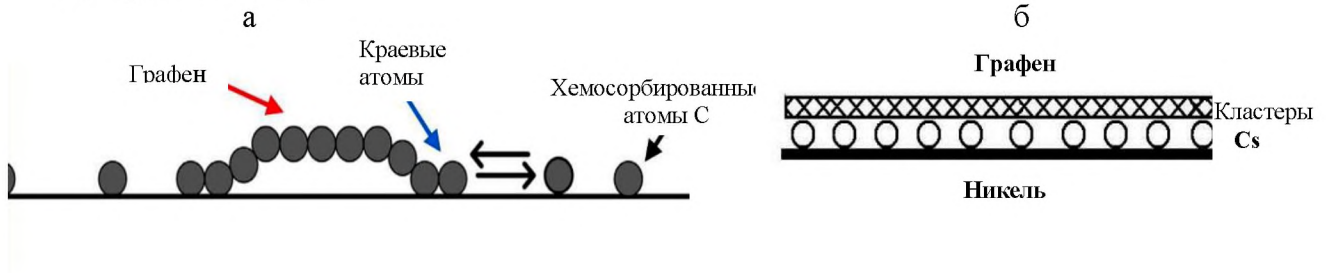


Рис.11. Принципиальная схема образования графена (а), интеркалированного цезием на коллекторе (б).

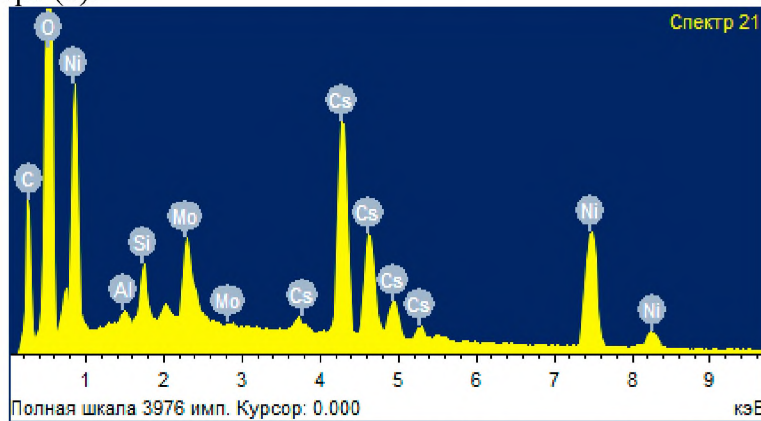


Рис.12. Рентгеновский спектр из области возбуждения на Рис.10. Соотношение атомарных концентраций элементов С : О : Ni : Мо : Cs – 27% : 53% : 12% : 2% : 10%.

Численное моделирование зоны взаимодействия первичного электронного пучка с графеноподобной структурой на образце коллектора (подробнее будет рассмотрено в разделе 4) позволило определить толщину этой структуры $\sim 0,9$ мкм, что примерно соответствует 900 слоям графена в «стопке» графеноподобной структуры.

Отметим, что краевые атомы графеноподобной структуры, интеркалированной цезием, герметизировали ее настолько, что разделка коллектора на образцы, их перенос через воздух в аналитические камеры для микроанализа сохранили цезиевые кластеры под графеноподобной структурой.

5 этап – детальный анализ эмиссионных характеристик образовавшейся на коллекторе электронной системы «кластеры конденсата возбужденных состояний цезия –графен/графеноподобная структура –интеркалированный цезий – металлическая подложка» в диапазоне изменения работы выхода электронов от ~ 1 эВ до 2 эВ при разных условиях работы, включая динамический и традиционный режим подачи цезия в МЭЗ, см. рис. 13.

Таким образом, установленное нами превращение аморфной мелкодисперсной углеродной пленки на металлической подложке из переходных металлов в среде газоразрядной термоэмиссионной плазмы, содержащей КВС цезия, проявило новое, ранее никем не описанное явление превращения ее в графен/графеноподобную структуру, интеркалированную цезием, следствием которого стало достижение уникальных эмиссионных характеристик, соответствующих высокоэффективному

термоэмиссионному рабочему процессу преобразованию энергии, имеющего широкий спектр применения в области плазменной электроэнергетики и др.

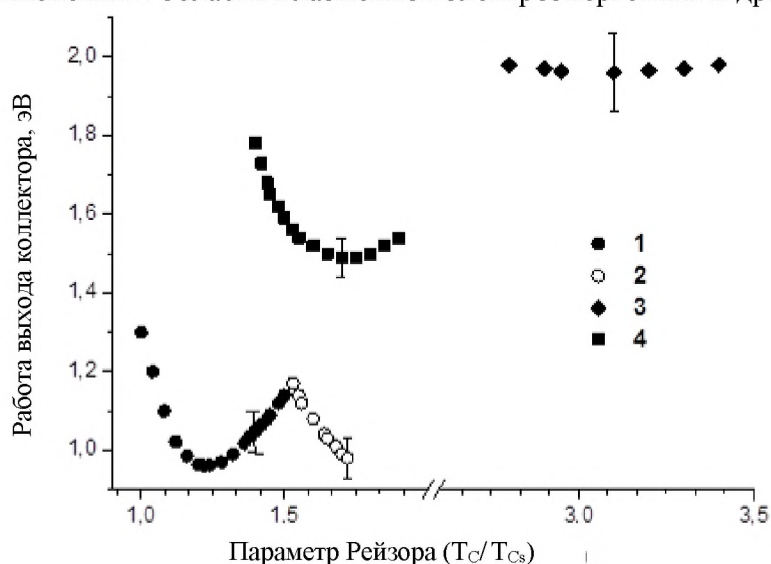


Рис.13. Работа выхода коллектора ТЭП с Pt-(Ni-графен/графеноподобная структура) электродной парой: 1 – динамическая подача Cs; 2 – традиционный режим с равновесной подачей Cs (после ~25 часов работы в режиме динамической подачи Cs); 3 – традиционный квазивакуумный режим с равновесной подачей Cs при $T_{Cs}=310$ К с сформированной на этапе 1 (Ni-C) структурой; 4 – традиционный режим с традиционной равновесной подачей Cs.

4. Доказательство достоверности открытия

Достоверность полученных в обоснование настоящего открытия экспериментальных и расчетных результатов исследований, физических моделей и механизмов рабочего процесса преобразования энергии и формирования графен/графеноподобной структуры на коллекторе низкотемпературного высокоэффективного ТЭП, межэлектродная среда которого содержит КВС цезия (Ридберговское вещество), обусловлена комплексностью проведенных экспериментов и постэкспериментальных исследований элементного состава и образовавшейся поверхностной структуры углерода, публикаций основных результатов и выводов в высокорейтинговых отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах, входящих в отечественную и международную системы цитирования (РИНЦ, Web of Science, Scopus, Springer), обсуждением на специализированных научных семинарах и конференциях.

Необходимо отметить, что используемые в исследованиях экспериментальные электрофизический вакуумно-цезиевый стенд и ТЭП с оригинальными электродами, методы измерения и обработки электрофизических, оптических, масс-спектрометрических, электронно-микроскопических и др. характеристик, в полной мере соответствуют современному мировому научно-техническому уровню.

При этом для рабочих режимов образования КВС цезия, являющихся необходимым условием превращения мелкодисперсного аморфного углерода в наноструктурированную графен/графеноподобную структуру, выполнялись рекомендации Л. Холмлида с коллегами, в частности, подтвержденные нами выводы о том, что КВС цезия не образуется в равновесных традиционных режимах подачи паров цезия в МЭЗ ТЭП:

- основными условиями являются
 - присутствие углерода на коллекторе,

- прокачка паров цезия через МЭЗ,
- наличие дугового разряда между электродами,
- предварительная активация в дуговом газоразрядном режиме в течение времени не менее 1 часа;
- основные признаки образования КВС цезия проявляются в
 - большом электронном токе с коллектора,
 - переходе ВАХ в 1-й квадрант генерации электроэнергии,
- снижении величины барьерного индекса до значений $V_B \simeq 1,6$ эВ.

**Учебно-методические материалы (семинарские занятия)
Дисциплина (модуль)
«Плазменные нанотехнологии»**

Темы для подготовки к семинарским занятиям.

1. Эффекты интеркаляции графена с цезием в термоэлектронном преобразователе;
2. Получение графитовых структур с низкой работой выхода;
3. Практическая значимость открытия в области графеновых структур, сделанного в СПбГУ, для минерально-сырьевого комплекса .

Материалы для самостоятельной подготовки к семинарскому занятию.

1. Сырков А.Г., Бажин В.Ю., Мустафаев А.С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты. – СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – 244 с.

2. Мустафаев А.С. Композиционные материалы для систем плазменной энергетики нового поколения / Р.С. Смердов, А.С. Мустафаев, Ю.М. Спивак, А.Ю. Грабовский, В.А. Мошников // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.152-155.

3. Мустафаев А.С., Грабовский А.Ю. Дистанционная диагностика неравновесной плазмы // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.156-160.

4. Mustafaev A.S. Porous Silicon And Graphene-Based Nanostructures For Novel Solar Energy Systems / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. P. 012038.

5. Mustafaev A.S.U. Composite Nanostructured Materials For Plasma Energetic Sysytem / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Smart Nanocomposite's Letters. USA. 2018. P. 107-113.

6. Сигов А.С. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Ионно-плазменные технологии.: учебное пособие / А.С. Сигов, В.И. Иванов, П.А. Лучников, А.П. Суржиков. – М.: Издательство «Юрайт», 2018. – 270 с.

7. Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники. СПб. : СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2007. – 68 с.

8. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах. СПб. : Изд. СПбГЭТУ ЛЭТИ, 1998. – 56 с.

Учебно-методические материалы (конспекты лекций)
Дисциплина (модуль)
«Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса»

Исследования природных классических наноматериалов ведутся в различных странах мира уже около 30 лет. В основном они касаются наноструктурированного природного углерода – фуллеренов и нанотрубок, встречающихся в таких горных породах, как шунгиты, шунгизиты и в черносланцевых толщах. Масштабного практического применения эти работы, за редким исключением, пока не находят. Между тем исследования природного наноструктурированного вещества уже выделились в особую отрасль науки, смежную между геологией, науками о Земле, материаловедением и физикой твердого тела – «НАНОГЕО» (nanogeoscience, www.nanogeo.ru). Разработки и достижения в этой области естествознания до 2007 года обобщены в номере 4 журнала Elements за 2008 год, целиком посвященного наногеологии (см. библиографический список в конце главы). Названный журнал издается Американским минералогическим обществом.

Большой интерес представляют слоистые (листовые) силикаты щелочно-земельных элементов и алюминия. Некоторые из них, например вермикулит, являются своего рода природными нанореакторами, обладающими ионообменными свойствами. Также природные минералы могут служить исходной твердотельной матрицей для химико-информационного синтеза (В. Б. Алесковский), позволяющего корректировать структуру кристаллов и наделять полученный твердый продукт новыми полезными свойствами. Конкретные пути модифицирования структуры и свойств природных материалов разнообразны: от внедрения молекул (ионов) – гостей в межслоевой промежуток до молекулярного наслаивания (см. гл. 5) необходимых веществ на твердую поверхность, используя реакционную способность функциональных групп, облекающих остов минерала.

Шунгиты

Природный геонаноматериал под названием «шунгиты» в последние 20 лет является объектом пристального внимания и дискуссий в научных журналах, посвященных проблемам физики и химии конденсированного состояния. Шунгит обязан своим названием местечку Шуньга в Карелии, где были открыты залежи этого весьма ценного минерального сырья с необычайно высокой степенью карбонизации углеводородов в шунгитовом углеродистом веществе (содержание С от 98,6 до 99,6 масс. %). Еще тридцать лет назад энциклопедический словарь определял шунгиты как «минеральные вещества, состоящие из аморфного углерода и сильно диспергированного графита, с примесью неорганического вещества». Использование шунгитов как заполнителей для легкого бетона считалось основным направлением практического применения шунгитов.

В силу необычности структуры исходной породы, равномерного распределения высокодисперсных кристаллических частиц силикатов и алюмосиликатов в аморфизованной углеродной матрице даже сверхтонкие частицы состоят из двух фаз — шунгитового углерода и силикатов — и обладают гидрофобно-гидрофильными свойствами. Шунгитовые порошки ($S_{уд} 20\text{--}30 \text{ м}^2/\text{г}$) способны взаимодействовать как с полярными, так и неполярными веществами. Эти порошки легко смешиваются и образуют устойчивые гомогенные смеси со всеми связующими как органической, так и неорганической природы. Шунгитовые порошки, как показано многими авторами, выступают в композициях в роли активного наполнителя и сшивающего агента.

Для промышленного освоения шунгитов в России много сделал Ю. К. Калинин, почетный гражданин г. Петрозаводска. Он организовал индустриальную добычу

шунгита на Северо-Западе РФ и является крупным ученым-геологом, проводившим уникальные исследования в области шунгитов. В настоящее время шунгит продается в Германию, где используется на металлургических заводах в качестве восстановителя. Традиционный рынок сбыта шунгита – строительство. Высоки перспективы применения шунгитов для водоочистки и в процессах переработки природного газа. Профессором Г. А. Скоробогатовым выявлено, что вопреки мнению многих авторов, в шунгитах нет фуллеренов. Это доказано анализом надежных литературных данных и собственными опытами. По мнению автора, корректнее говорить о наличии в структуре шунгитов не соединений вида C₆₀ и C₇₀, а глобул сложных многослойных образований типа фуллероидов, содержащих фуллереноподобные фрагменты. Природу углеродной составляющей в шунгите раскрывает полученный в работе Н. А. Чарыкова и сотр. электронно-микроскопический снимок, где видны нанотрубки с диаметром около 50 нм, нанобаррели и т. п.

Практическая значимость исследований Ю. К. Калинина и соавторов обусловлена возможностью использования полученных результатов в разработке новых технологий применения шунгитов в металлургии, строительстве, получении гетерогенных катализаторов, в области охраны окружающей среды.

Для физиков, химиков и материаловедов шунгиты — уникальный природный объект для изучения механизма взаимодействия на границе раздела аморфизованный углерод-неорганическая фаза.

Использование шунгитов в производстве алюминия

В современном электролизном производстве алюминия футеровка электролизера, включающая боковые плиты и подовые блоки, выполняется из углеграфитовых материалов, составляющими которых являются: термоантрацит (~53 %), литейный кокс (~23 %), каменноугольный пек (17–19 %) и графит искусственный (5–6 %). Футеровка алюминиевых электролизеров работает при высоких температурах до 1000 °С в химически агрессивной среде расплавленных солей и металла.

В криолитглиноземном расплаве возможно существование следующих ионов: Al^{3+} , Al^+ , Na^+ , AlO^+ , F^- , AlF_6^{3-} , AlF_4^- , O^{2-} , $AlOF_2^-$.

В процессе получения алюминия на углеродистом катоде наряду с алюминием выделяется металлический Na, который проникает через углеродистую футеровку, разрушает ее и взаимодействует с теплоизоляционными материалами. Поэтому ресурс работы электролизера определяется качеством футеровочных материалов, основными критериями которого являются коррозионная стойкость к криолит-глиноземному расплаву и стойкость к проникновению Na. Выполненные в ВАМИ (Санкт-Петербург) исследования показали решающее влияние межслойного внедрения Na на деформацию и ресурс службы углеродистой футеровки. Межслойные соединения с сопутствующим набуханием и разрушением углеграфитовых материалов образуются с различной скоростью, зависящей от степени структурной упорядоченности и способности углерода к графитизации.

Стойкость миграционного шунгита месторождения Шуньга и шунгитовых пород (ШП) Максовского месторождения измеряли по деформации катодно-поляризованного образца при проникновении Na в процессе электролиза криолитглиноземного расплава. Образцы готовили прессованием в глухую матрицу из массы, содержащей 81–83 % шунгита +17–19 % каменноугольного пек (гранулометрический состав массы аналогичен используемому в промышленности), которые обжигали в графитовой засыпке с выдержкой 2 ч при $T = 1000$ °С. Для испытаний применяли электролит с молекулярным отношением $NaF : AlF_3 = 3$. Конечным показателем испытаний является *коэффициент стойкости* при

электролизе:

$$K_c = L \cdot \tau / \Delta l \cdot 10^3, \quad (1)$$

где K_c – коэффициент стойкости, т.е. среднее время, за которое образец удлиняется на 1/1000 своей длины, мин; Δl – удлинение образца, замеренное индикатором за время испытания; l – первоначальный размер части образца, подвергаемой испытанию, мм; τ – время проведения электролиза, мин.

Коррозионную стойкость шунгита Максовского месторождения к криолит-глиноземному расплаву и алюминию при электролизе определяли в лабораторном электролизере на прессованных образцах (шунгит + каменноугольный пек 17–19 %), причем, нижняя часть образца находилась в расплавленном алюминии, а верхняя – в расплаве электролита. Температуру электролиза поддерживали постоянной 980 ± 10 °С. Исходный электролит состоял из 90 % криолита с молекулярным отношением $\text{NaF} : \text{AlF}_3 = 2,8 \div 3,0$ и 10 % глинозема. Продолжительность одного цикла испытаний при электролизе составила 4 ч. После опыта образцы измеряли и взвешивали на аналитических весах. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удлинение (мм) и стойкость (K_c) образцов на основе различных углеродистых материалов

Время, мин	Шунгит		Графит искусственный	Термоантрацит	Кокс***		Подводный блок
	Шунгит*	Максово**			литейный	песковый	
15	0,01	0,016	0,06	0,26	1,53	1,70	0,34
30	0,02	0,050	0,07	0,42	1,93	2,08	0,48
60	0,04	0,117	0,12	0,61	2,45	2,60	0,93
90	0,06	0,183	0,14	0,69	2,70	3,03	1,21
120	0,06	0,183	0,15	0,77	2,91	3,30	1,49
K_c (при 120 мин)	120	65,6	80	15,6	4,1	3,7	10-12

(*) Миграционный шунгит. (**) 24 % С. (***) Образец, изготовленный на основе нефтяного кокса, разрушился на 25-й мин, $K_c = 2,86$.

Скорость растворения (коррозии) образца определяли по формулам:

$$C = \frac{\Delta V \gamma_0 2000}{(S_0 + S_1) \tau}, \quad (2)$$

$$C' = \frac{C \cdot 10}{\gamma_0}, \quad (3)$$

где: C – показатель коррозии, мг/(см²·ч); C' – глубинный показатель коррозии, мкм/ч; γ – объемная масса образца до опыта, г/см³; S_0 , S_1 – площадь образца, омываемая расплавом до и после опыта, см²; ΔV – уменьшение объема образца за время τ .

Оцененная по формулам (2), (3) коррозионная стойкость некоторых углеродистых материалов представлена в табл. 2.

Использованная в экспериментах стандартная методика изготовления образцов не позволяет оценить истинную стойкость шунгитов, так как применяемое в качестве связующего графитизируемое вещество (каменно-угольный пек) по отношению к криолит-глиноземному расплаву является менее стойким. Полученные результаты (табл. 1 и 2) свидетельствуют о стойкости шунгитов и углеродистых веществ, используемых в качестве наполнителей футеровочных материалов электролизеров.

ШП Максовского месторождения по стойкости и проникновению Na и коррозионной стойкости лишь немного уступает графиту, превосходя термоантрацит в 4–5 раз. В промышленном электролизере, где шамот был заменен крошкой этой породы, проникновение электролита в глубь засыпки составило ~2 см за 60 дней работы, т. е. скорость проникновения расплава в шунгитовую засыпку была в 20 раз меньше, чем в шамот.

ШП можно представить как конгломерат, матрицей которого является шунгитовое вещество, а наполнителем – тонкодисперсные силикатные частицы с наиболее вероятным размером 5–15 мкм, равномерно распределенные по объему породы. Шунгитовая матрица является углеродом со сложной и разветвленной пористой структурой. Поры – это объемы, занятые силикатными частицами и сообщающиеся через сужения между площадками контактов силикатных частиц. Площадь сужения значительно меньше площади сечения порового объема (силикатной частицы). При такой поровой структуре в реакцию с криолит-глиноземным расплавом способны вступать только силикатные частицы, находящиеся на поверхности кусков (зерен) породы. Из-за низкой смачиваемости шунгитового углерода расплавом невозможно проникновение расплава через сужения поровых объемов в глубокие слои зерен породы.

Поскольку химическое взаимодействие расплава с ШП практически отсутствует, состав контактирующего с породой расплава остается неизменным. Заданный перегрев расплава по отношению к температуре плавления незначителен (20–40 °С). Вследствие неизменности состава при контакте с футеровкой величина первичного перегрева сохраняется. Такой расплав не может глубоко проникать в межзерновые поры несмачиваемого материала и замораживается в верхних слоях шунгитовой засыпки.

Полученные результаты указывают на важную роль строения в формировании стойкости футеровочного материала и на необходимость введения в сумму принципов выбора футеровочного материала структурного фактора.

Таблица 2

Коррозионные показатели образцов на основе различных углеродистых материалов

	C , мг/(см ² ·ч)	C' , мкм/ч
Шунгит (Максово)	0,7	3,0
Магнезитовый кирпич	30	109
Боковая углеродистая плита	–	30–40
Боковая графитовая плита	–	1,5–2,0

Отмечая перспективность шунгита как футеровочного материала, следует обратить внимание, что его стойкость и другие полезные характеристики можно совершенствовать, используя достижения методов молекулярного наслаивания и твердотельного гидридного синтеза металлов.

Защита углеграфитовой футеровки и электродов металлургических агрегатов с помощью нанотехнологий

В настоящее время в связи с увеличением степени графитизации углеродсодержащих футеровочных материалов актуальной становятся проблемы увеличения их стойкости и улучшения технических характеристик, в частности в условиях высокотемпературной среды криолит-глиноземистого расплава в алюминиевых электролизерах.

Для повышения конкурентоспособности отечественных производителей электродных материалов в рамках стратегии Группы ЭНЕРГОПРОМ (Челябинский, Новосибирский и Новочеркасский электродные заводы) специалистами Горного университета (Санкт-Петербург) начата реализация уникальных научно-исследовательских проектов, направленных на повышение стойкости и улучшение технических характеристик углеграфитовой футеровки и электродов для металлургических агрегатов (руководитель – В. Ю. Бажин).

– Одним из предлагаемых технических решений является нанесение защитных карбосилоксановых (КС-) нанослоев на угольный анод. При этом операцию можно выполнять непосредственно на производстве из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости или, если допустимы транспортировка анода (его части) и предварительная обработка в специальной камере, предлагается сочетание нанесения КС-слоя с последующим отжигом в восстановительной углеводородной среде для уплотнения структуры защитного нанослоя и усиления его адгезии к поверхности анода.

– Другим способом защиты может быть предложено модифицирование поверхности углеграфитового катода титанокарбидными соединениями и/или титаносилицидными структурами путем обработки материала катода галогенидами титана в присутствии кремнийгидридов с последующим отжигом нанесенного адсорбционного слоя в атмосфере природного газа (метана).

– Формирование защитных нанослоев нитрида и/или оксида алюминия на поверхности электрода с использованием галоидных или органических (если допустимо) соединений алюминия и четвертичных соединений аммония – это другое направление, позволяющее улучшить эксплуатационные характеристики углеграфитовых изделий.

– Формирование защитных металлокарбонных (интеркалированных) структур в поверхностном слое электрода путем металлизации углеродного материала катода (анода) методом молекулярного наслаивания позволяет решить задачу снижения степени пропитки компонентами расплава во время эксплуатации металлургических печей.

Эти научно-технические предложения основаны на большом опыте защиты от коррозии различных твердых материалов и металлизации поверхности веществ, имеющих важное значение для науки и практики, с использованием нанотехнологий. В своем большинстве это запатентованные решения, которые прошли опытно-промышленные испытания в России и за рубежом под руководством А. Г. Сыркова.

Защита углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным слоем лития

Повышение стойкости футеровки является одной из важных проблем для увеличения срока службы алюминиевого электролизера. Во время работы электролизера при проникновении криолит-глиноземного расплава в открытые поры и трещины углеграфитового материала (УГМ) начинается взаимодействие компонентов, которое сопровождается разрушениями огнеупорной футеровки катодного устройства. Основной причиной ухудшения свойств блоков является внедрение натрия в пограничный с расплавом слой углеродистого материала, которое приводит к набуханию, разрыхлению, образованию разрывов и микротрещин, что улучшает условия для последующей адсорбции электролита и образования карбида алюминия в поверхностных слоях.

Известно, что при воздействии натрия происходит расширение и деформация многих углеродных материалов, поскольку радиус атомов натрия больше чем расстояние между структурными слоями графита. Под воздействием сорбции и

карбидообразования существенно изменяются физико-химические свойства рабочего слоя углеграфитовых блоков, связь его с основным массивом ослабляется и происходит разрушение рабочего слоя, которое усиливается из-за высокого температурного градиента по толщине футеровки, а также температурных колебаний и ударных воздействий.

С другой стороны, графит может активно реагировать с щелочными металлами, переходя в формы интеркалятных соединений «щелочной металл-графит». Натрий не образует соединения низшего порядка NaC_x и переходит в легкорастворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами. Подобные взаимодействия с угольной футеровкой присущи и другим щелочным металлам, в частности литию и калию.

Несмотря на достаточную изученность и большой опыт практической работы алюминиевых электролизеров на литиевых электролитах, в литературе недостаточно освещены вопросы взаимодействия лития с углеграфитовыми материалами. В предыдущих работах изучены вопросы, связанные с образованием соединений лития с углеродом, но не раскрыт механизм внедрения лития и характер его взаимодействия в слоях угольного блока.

Представляет научно-практический интерес проведение исследований, связанных с поведением лития, поскольку небольшие размеры атомов лития дают возможность для их легкого проникновения в слои углерода. Атомы лития, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры блока без искажения кристаллической структуры углерода. Так как углеграфитовые материалы имеют свойство образовывать с литием фазы внедрения, в межслоевых пространствах при определенных температурах с высокой скоростью протекают реакции интеркаляции лития.

Для проведения опытов использовали шахтную печь. Образцы, вырезанные из промышленных углеграфитовых катодных блоков, размещали в подвешенном состоянии в герметичном стальном стакане. Температуру контролировали при помощи запрессованной в крышку стакана термопары. Заданное давление паров лития устанавливали регулированием заслонки. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

В качестве исходного литийсодержащего сырья использовали карбонат лития. При нагреве в шахтной печи Li_2CO_3 до температуры до $750\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование оксида лития, который частично возгоняется при температуре выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$, по следующей реакции:

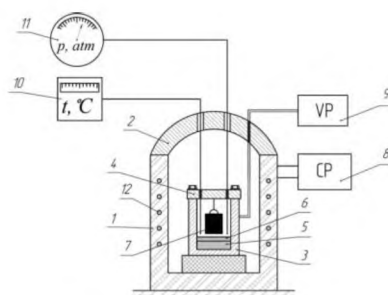
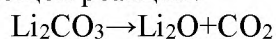
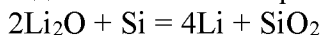


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – шахтная электропечь сопротивления СШОЛ-35/11; 2 – герметичная крышка; 3 – стальной стакан; 4 – герметичная крышка стального стакана; 5 – карбонат лития; 6 – кремний; 7 – углеграфитовый образец; 8 – контрольная панель; 9 – вакуумный насос; 10 – платина-платинородиевая термопара; 11 – вакуумметр; 12 – нихромовая обмотка.

На слой карбоната лития равномерно засыпали слой кремниевой пыли. При взаимодействии Si с возгонами Li₂O образуется устойчивый оксид кремния, а пары лития поднимаются к поверхности образца:



В результате выдержки образцов, вырезанных из стандартного угляграфитового блока, получены более высокие характеристики УГМ (табл. 3).

Для наиболее полного понимания механизма накопления лития в угольном материале исследование проводили на сканирующем электронном микроскопе фирмы TESKAN конфигурации VEGA.

Таблица 3

Свойства угольных материалов при исследовании адсорбции лития

Материал	Электросопротивление, мОм (20 °С)	Теплопроводность, Вт/К·м	Содержание золы, (%)	Пористость, (%)
Исходный материал	35	8	2,5	14
Образец с защитным слоем	17	35	1,5	11

Выполненное исследование показало, что литий первоначально проникает в более пористые части материала, поэтому более вероятным представляется диффузионный механизм его внедрения в слой угляграфитового образца.

Глубину проникновения лития можно определить при разрезании цилиндрического образца после эксперимента и последующего электронно-микроскопического исследования. На отсканированных участках электронного изображения (рис. 2) видны контуры структуры графита со сросшимися, в результате интеркаляции, слоями.

После выдержки образцов в течение 12 часов рентгенофазовый анализ показал, что литий имеет достаточно глубокое внедрение (5–7 мм) и при этом атомы не транспортируются по границам зерен. По всей вероятности, это элементарный литий, поскольку эмиссия в рентгеновских лучах не увеличилась по сравнению с исходным состоянием материала. Определенная в рентгеновских лучах эмиссия лития наблюдается во всех частях материала, но ее значительное увеличение обнаружено именно в пористой структуре.

Перемещение лития внутри угольного материала можно рассматривать как диффузионное, происходящее от источника (объема) с постоянной концентрацией. Решение уравнения по закону Фика в этом случае дает:

$$\frac{C_t - C_x}{C_t - C_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-y^2) dy \quad (1)$$

где

$$k = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2)$$



Рис. 2. Эффект срастания слоев графита при внедрении лития

C_i – концентрация диффундирующих частиц на границе раздела $x = 0$, которая во время электролиза является постоянной;

C_x – концентрация при глубине диффузии x и времени t ;

C_0 – концентрация (постоянная при любом значении x) в начале диффузионного процесса.

В результате исследования определено, что при температурах 1350–1400 °С происходит последовательное образование интеркалятов LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18} на межфазной границе с проникновением лития в микропоры. По-видимому, адсорбция лития между слоями и в его объеме связана с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником для механизма накопления лития. Аргументом в пользу адсорбции и взаимодействия интеркалятов лития в слоях графита может послужить усадка, которая проявляется в некоторой дезинтеграции слоев и в наблюдаемом уменьшении объема самих образцов на 5–7 %.

Необходимо отметить, что миграция большинства интеркалятов лития проходит между слоями графита в его кристаллитах и распространяется сразу прямо по всем слоям, т. е. перпендикулярно слоям графита, что приводит к их срастыванию. При частичном проникновении в слой возникают участки деформации границ кристаллита. Небольшие искажения границы кристаллита будут генерировать более значительные изменения структуры графита, в первую очередь связанные с его упрочнением.

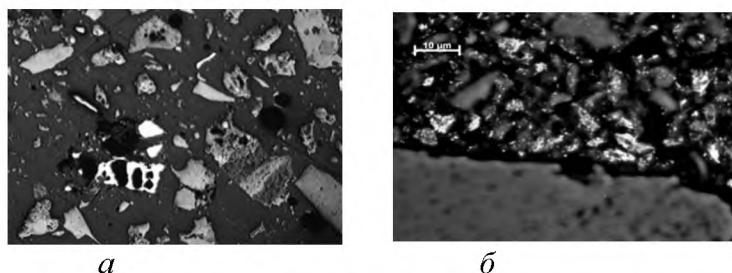


Рис. 3. Участки углеграфитового материала, металлизированные литием: *а* – участки проникновения лития (вид сверху); *б* – образование интеркаляционного слоя (в поперечном разрезе)

В результате исследование показало, что, несмотря на то что проникновение лития проходит по всей кристаллической решетке, его миграция ограничена более пористой матрицей связующего компонента.

Внедрение лития в поверхностные слои углеграфитовыми материалами происходит в несколько этапов:

- 1 этап – адсорбция лития на поверхности, в порах и трещинах;
- 2 этап – первичное внедрение лития в поверхностный слой с проскакиванием отдельных атомов за счет избыточного давления;
- 3 этап – распределение атомов в объеме поверхностного слоя;

4 этап – процесс интеркаляции лития с углеродом и срастание слоев.

Пары лития диффундируют через угольную футеровку, тормозятся во время адсорбции в слоях графита и затем конденсируются в холодных частях, металлизуют поверхность УГМ (рис. 3). При миграции в диапазоне более высоких температур 1400–1500 °С атомы лития вступают в реакции с углеродом с образованием интеркалятов и сращивают слои. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеграфитовом материале зависит от состояния поверхности блока, его структуры, которые определяют кинетику процесса внедрения и количество внедряемого лития. При высокой скорости реакции внедрения резко изменяются характеристики материала, при этом важное значение имеет состав и структура частиц наполнителя, выполняющих роль матрицы для растворения лития.

При дальнейшем проникновении лития во время стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза LiC_6 . Определено, что энергия активации образования этой фазы составляет 12,4–12,6 кДж/моль. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне температур 1300–1500 °С составляет 0,005–0,014 моль/см³, коэффициент диффузии $(9,8 \pm 0,5) \text{ м}^2/\text{с}$.

Проведенное исследование показало, что накопление атомов лития в слоях углеродного материала имеет устойчивый характер. Большинство лития при одинаковых условиях проведения опыта адсорбируется внутри слоев антрацита 5–7 мм и в графите на 8–10 мм. Таким образом, происходит изменение структуры и свойств поверхностного слоя углеграфитового материала. Концентрация лития в поверхностных слоях достигает определенного уровня, при этом основное количество лития способно сохранить первоначальный порядок структуры углеграфитового материала без искажения горизонтальной структуры слоев.

Изменение структуры у отдельных кристаллитов между слоями графита может стать следующим этапом или суммой структурных изменений, которые приводят к кардинальному изменению свойств углеграфитовых материалов, таких как открытая пористость, электропроводность и теплопроводность. В свою очередь, металлизация структуры углерода атомами лития дает уникальную возможность создания углеграфитовых материалов нового поколения с улучшенными характеристиками и возможностью аккумулировать энергию в поверхностных слоях.

Использование нанодисперсных отходов производства технического кремния в различных отраслях промышленности

Основными источниками загрязнения атмосферы на кремниевых производствах являются электродуговые печи, при работе которых образуется значительное количество пылевидных отходов и газообразных веществ. Утилизация нанодисперсного отхода – микрокремнезема, накапливаемого в системе газоочистки и состоящего в основном из аморфного SiO_2 – важная часть проблемы создания безотходных и малоотходных технологий. Необходимость разработки приемов улавливания и использования отходов производства технического кремния обусловлены, во-первых, тем, что пылевые отходы этого производства ухудшают экологическую обстановку регионов, во-вторых, тем, что получаемые отходы отрицательно сказываются на техникоэкономических показателях предприятий. Возникают существенные экономические потери, связанные с затратами на складирование и хранение отходов, а также с недополученной прибылью от их промышленного использования.

Интерес представляет анализ возможных направлений использования нанодисперсных отходов производства технического кремния (кремниевой пыли) в различных отраслях промышленности.

Кремниевая пыль представляет собой конгломераты твердых частиц, имеющие размеры от субмикронных до нескольких десятков микрон со сложным химическим и фазовым составом. Химический анализ нанодисперсных частиц, которые представляют собой пылевые отходы, показал, что они на 95 % состоят из SiO_2 , что подтверждает целесообразность возврата этого вида отхода в производственный процесс.

Общим свойством нанодисперсных отходов является их чрезвычайно высокая дисперсность, составляющая 4–10 нм у искусственно синтезированных кремнезем-углеродных композиций, 100–200 нм у микрокремнезема техногенного происхождения, образующегося при электроплавке кремния и высококремнистых ферросплавов, 1000–5000 нм у кремнеземсодержащей природной шунгитовой пород. Применение нанодисперсных отходов способствует освоению нанотехнологий в производстве кремния и созданию наноматериалов на его основе.

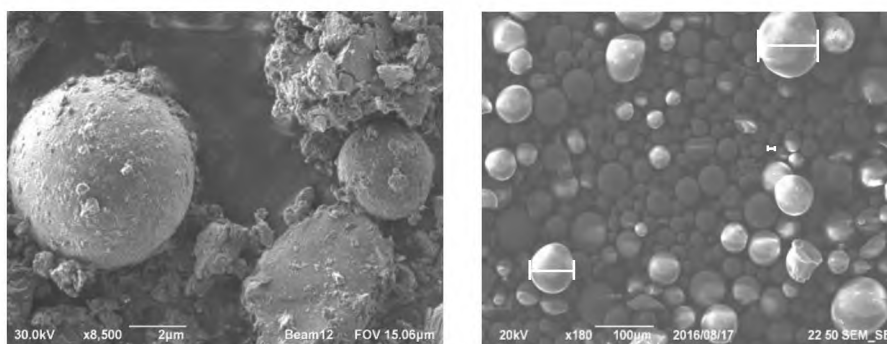


Рис. 4. Наноразмерные фракции кремниевой пыли

Маломасштабными (менее 1 %) по фактическому объему, но интенсивно развивающимися и имеющими высокую стоимостную оценку, являются рынки сбыта карбидокремниевых порошковых материалов: порошка с размером частиц менее 1 мкм (микронизированный карбид) для керамики и нанопорошка с размером частиц менее 100 нм (нанокарбид) для высококачественной конструкционной керамики и гальваники. Введение в обращение карбида кремния в виде нанокарбида открывает новые направления его применения. Появляется возможность использования нанопорошков в 3D-принтерах.

На основе проведенных исследований и патентного обзора были выделены следующие направления использования мелкодисперсных отходов производства технического кремния: производство стекол, производство карбида кремния, производство строительных материалов, производство товарных брикетов для кремниевого производства, производство алюминиево-кремниевых сплавов, использование в буровых растворах, дорожные покрытия.

Исследования, выполняемые в Горном университете, направлены на более широкое внедрение технологий использования нанодисперсных отходов в различных отраслях промышленности, в частности в металлургической и нефтегазовой отраслях.

Влияние степени переохлаждения при разливке лигатуры AlCr_{15} на выделение труднорастворимых интерметаллидных фаз Al_4Cr и $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$

В настоящее время алюминиевая промышленность продолжает сталкиваться с различными вызовами со стороны использования новых наноматериалов. Производители сплавов меняют требования к повышению качества и стоимости

алюминиевой продукции. Использование лигатур для сплавов постоянно меняется по причине инновационных технологий литья и требований рынка сплавов. Актуальна для рассмотрения проблема влияния степени переохлаждения при производстве лигатуры $AlCr_{15}$ на растворение в алюминиевых марочных сплавах.

Лигатура $AlCr_{15}$ является эффективным препаратом для легирования сплавов на основе алюминия хромом. Однако существует проблема качественного растворения данных лигатур в алюминиевых сплавах, что связано, как показывает практика, с величиной степени переохлаждения при производстве лигатуры. Для анализа данной проблемы были проведены исследования по выявлению закономерности выпадания труднорастворимых интерметаллидных фаз путем проведения плавки лигатуры с разными степенями переохлаждения.

В работе В. Э. Ибрагимова и В. Ю. Бажина сначала вели плавки с малой степенью переохлаждения с разливкой в подогретых коррундовых изложницах. В макроструктуре выплавленной пробы в большом количестве обнаружена газовая и усадочная пористость, располагающаяся скоплениями в центре и разрозненно по сечению (рис. 1, б). Размер отдельных пор достигает 0,35 мм. При исследовании макроструктуры были выявлены темные включения размером до 0,14 мм, представляющие собой грубые оксидные пленки.

При плавках с недостаточной степенью переохлаждения хром присутствует в данной лигатуре в виде интерметаллических соединений Al_7Cr , Al_4Cr и $Al_{11}Cr_2$, присутствие последних двух интерметаллидов нежелательно, так как именно эти фазы при нормальной рабочей температуре легирования расплава являются труднорастворимыми.

Хромовые интерметаллиды в исследуемой пробе относительно равномерно и плотно распределены по сечению, имеют различную морфологию игл и пластин. Объемная доля интерметаллидных частиц в чушке составляет более 50 %. Размер интерметаллидов колеблется в интервале от 200×100 мкм до 1300×150 мкм (табл. 1). Характерная микроструктура отливок представлена на рис. 1. Также были сделаны плавка и анализ пробы с увеличенной степенью переохлаждения при разливке (табл. 2). Хром здесь присутствует преимущественно в фазе Al_7Cr .

Лигатура с содержанием хрома в районе 15 % при разливке в непосредственном контакте с атмосферой, без проведения операции газового рафинирования и рафинирования неметаллических включений, не может обладать хорошими литейными свойствами, отсутствием газовой пористости. Содержание хрома в литейных сплавах стараются ограничить уровнем 0,3 %, по причине образования «грубых форм» интерметаллидов, не предусмотренных регламентом.

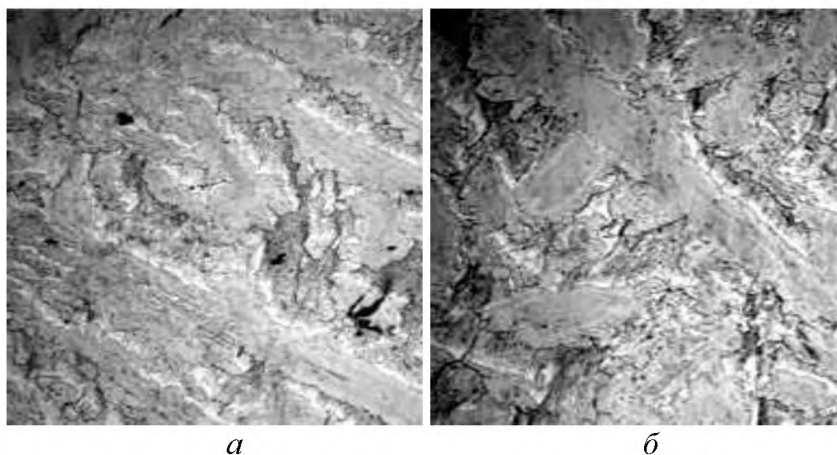


Рис. 1. Микроструктура чушки $AlCr_{15}$. а, б – увеличение $\times 100$, в увеличении – $\times 200$

Таблица 1

Результаты оценки структурных составляющих пробы с малой степенью переохлаждения (разливка в подогретые корундовые изложницы)

Объемная доля Al_7Cr , %	Пластины и иглы Al_7Cr , мкм	Морфология и расположение Al_7Cr
40	900*300, 300*300, 1100*300, 500*500, 200*300, 200*900, 1300*150, 1200*100, 1100*200	Фрагментированные пластины неправильной формы и иглы, относительно равномерно по сечению

Таблица 2

Результаты оценки структурных составляющих пробы со степенью переохлаждения, большей в 3 раза (разливка в охлажденные чугунные изложницы)

Объемная доля Al_7Cr , %	Пластины и иглы Al_7Cr , мкм	Морфология и расположение Al_7Cr
70	700*200, 200*200, 800*200, 300*300, 100*200, 100*400, 600*100, 600*50, 500*100	Фрагментированные пластины неправильной формы и иглы, относительно равномерно по сечению

Во избежание выпадания высокотемпературных интерметаллидных фаз типа Al_4Cr и $Al_{11}Cr_2$ разливка лигатуры $AlCr_{15}$ должна происходить при температуре около 980 °С с высокой степенью переохлаждения. Детальное исследование рекомендуемого режима в настоящее время проводится в СПГУ в рамках ряда аспирантских работ под руководством профессора В. Ю. Бажина.

Из последних работ, которые проведены в СПГУ, по созданию новых материалов, актуальных для металлургии (производство алюминия) и других отраслей народного хозяйства, отметим следующие:

- 1) получение модифицированных углеродных материалов для футеровки электролизеров;
- 2) электрохимический синтез борированных титансодержащих графитоуглеродных материалов.

Одним из способов «мягкой химии» в приготовлении наноматериалов является адсорбционное модифицирование поверхности металлов и других материалов с применением ПАВ. В данном случае основным используемым свойством поверхностно-активных веществ (ПАВ) является их способность адсорбироваться на границах раздела фаз и менять при этом межфазное натяжение за счет модификации поверхности, на которую они наносятся. Поэтому ПАВ используются во многих технологических процессах, где необходимо регулирование смачивания, например для придания поверхности гидрофобных свойств.

В работах Л. И. Ворончихиной и сотр. (Тверской госуниверситет)

исследовались закономерности и механизм адсорбции катионных ПАВ на поверхность различных подложек. В частности, адсорбцию четвертичных солей пиридиния проводили из водных растворов с концентрацией ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и оценивали по изменению концентрации ПАВ в равновесном растворе интерферометрическим, спектрофотометрическим методами и по изотермам поверхностного натяжения. Авторы обнаружили, что величина адсорбции ПАВ на металлизированном алюминием стекловолокне систематически в среднем на 25 % выше, чем в тех же условиях на стекловолокне и может достигать 0,1 мкмоль/г. Также были сделаны следующие выводы: в области низких концентраций порядка 10^{-4} моль/л, до ККМ (10^{-3} – 10^{-2} моль/л) адсорбироваться могут только ионы пиридиния на отрицательно заряженной поверхности волокон (заряд обусловлен диссоциацией поверхностных гидроксидных групп в водном растворе). В этом случае вероятно горизонтальная ориентация молекул ПАВ, что обеспечивает довольно высокую гидрофобизацию поверхности даже при невысоких степенях заполнения поверхности. При увеличении концентрации вплоть до ККМ завершается формирование гидрофобного адсорбционного слоя с вертикальным расположением углеводородных радикалов с одновременным протеканием ассоциации молекул ПАВ в объеме раствора и образованием мицеллярной фазы. В диапазоне концентраций, отвечающих по порядку величины ККМ, существование такой гидрофобной поверхности энергетически не выгодно, наблюдается образование второго монослоя. Вследствие гидрофобных взаимодействий между алкильными цепями первого монослоя и молекул адсорбата полярные группы последних ориентируются в водную фазу и поверхность становится более гидрофильной. Следует обратить внимание, что точно такую же картину для других катионных ПАВ описывает А. А. Абрамзон. Обсуждаемые факты означают, что для получения гидрофобного монослоя ПАВ на твердой поверхности необходимо работать при концентрации ПАВ около 0,1 ммоль/л. Простой пересчет показывает, что при типичных молекулярных массах ПАВ в диапазоне 200–500 приведенная концентрация отвечает водным растворам ПАВ с массовой концентрацией порядка 0,01 масс. %. Авторы исследования также изучали десорбцию нанесенных ПАВ в воде и в водно-спиртовом растворе в течение суток. Опыты показали, что во всех случаях после десорбции на поверхности волокон оставался недесорбированный слой, что свидетельствует об образовании прочно связанных с поверхностью молекул ПАВ. Также было отмечено, что увеличение длины углеводородного радикала ПАВ приводит к возрастанию степени ассоциации и адсорбции на поверхности сорбента. Наличие нанопленок ПАВ на поверхности волокна позволяет, гидрофобизировав поверхность, уменьшать контактное сопротивление между волокнами, снизить силы трения и слипания, повысить рассыпаемость волокон.

В работе Г. В. Лисичкина и сотр. (МГУ) также применялся метод нанесения катионных ПАВ на металл – химическое модифицирование наночастиц серебра четвертичными аммониевыми основаниями с целью регулирования гидрофильно-липофильных свойств твердой поверхности. По Г. В. Лисичкину, поверхностно-модифицированный материал – это твердое тело, физические свойства которого определяются носителем (подложкой, матрицей), а химические – молекулярной природой привитого к поверхности носителя слоя молекул. Причем в данном определении не указывается на то, что исходная подложка сама должна состоять из наночастиц.

Одним из перспективных среди химических подходов, основанных на модифицировании поверхности, в области получения низкоразмерных систем является метод молекулярного наслаивания (МН).

Основная идея метода МН, используемого для прецизионного синтеза твердых

тел регулярного строения, состоит в последовательном наращивании монослоев структурных единиц заданного химического состава на поверхности твердофазной матрицы. Таким образом, метод МН относится к так называемому матричному синтезу. Для осуществления указанного процесса необходимо соблюдение принципов, основными из которых являются следующие.

– Синтез основывается на протекании необратимых в условиях эксперимента химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и молекулами подводимого извне реагента. При этом используемые реагенты и продукты реакции не должны вступать в химические взаимодействия между собой.

– Для постепенного наращивания слоя нового вещества необходимо проводить многократную и попеременную (в заданной последовательности) обработку последнего, например, парами соответствующих соединений. При этом каждый вновь образующийся монослой новых функциональных групп должен содержать активные атомы или группы атомов, способные реагировать с новой порцией того же или иного реагента.

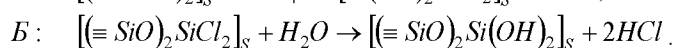
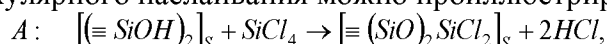
– Для осуществления реакций в процессе МН необходимо некоторое структурное соответствие между поверхностью исходной твердофазной матрицы и данным соединением. Но главное – это наличие на поверхности как исходной, так и образующейся в ходе синтеза достаточного количества функциональных групп (ФГ) и с таким взаимным расположением, которое обуславливает возможность возникновения поперечных связей между присоединившимися атомами для образования трехмерной решетки синтезируемого твердого вещества.

– Методом МН возможно осуществлять поэтапную химическую сборку поверхностных нано-, микро- и макроструктур путем многократного чередования химических реакций по заданной программе.

Рассмотрим некоторые экспериментальные данные на примере синтеза методом МН оксидных структур на поверхности пористого диоксида кремния – силикагеля. Как известно, силикагель содержит на поверхности в качестве основных реакционноспособных центров гидроксидные группы. В определенных условиях могут вступать в реакцию и так называемые силоксановые мостики Si–O–Si, а также физически сорбированные молекулы воды. После прогрева образца при 200 °С в инертной среде или вакууме можно удалить физически сорбированную воду и получить полностью гидроксильрованную поверхность, т. е. в этом случае к каждому атому кремния на поверхности присоединены одна или две гидроксидные группы.

Таким образом, первой, и наиболее важной, стадией МН является подготовка поверхности подложки путем, например, прогрева при заданной температуре (T_0) с целью получения ФГ с требуемыми концентрацией и взаимным расположением. Учитывая химические свойства ОН-групп, в качестве реагента, способного активно взаимодействовать с ними, можно использовать легкогидролизующиеся вещества. К таким можно отнести, например, летучие галогениды многих элементов. Чтобы доставить пары реагента к поверхности твердой матрицы, используют газ-носитель, который не должен содержать примесей, способных вступать в химические взаимодействия с поверхностными ФГ, транспортируемым веществом, а также с продуктами реакции. Наиболее часто в качестве газа-носителя применяют азот, аргон, гелий или высушенный воздух. Основной нежелательной примесью являются пары воды. Поэтому газ-носитель тщательно осушают, пропуская через адсорберы, заполненные силикагелем и цеолитом, а синтез осуществляют в обогреваемом реакторе, внутренний объем которого изолирован от внешней среды. Процесс проводят в цилиндрическом вертикальном обогреваемом реакторе, куда загружают исходное твердое вещество-подложку (силикагель), прогревают его в потоке осушенного газа при 200 °С (для удаления физически сорбированной воды), а затем

через слой пропускают азот, насыщенный парами галогенида, например SiCl_4 . На поверхности протекает реакция с образованием монослоя кремнийоксхлоридных групп. Цикл молекулярного наслаивания можно проиллюстрировать двумя схемами:

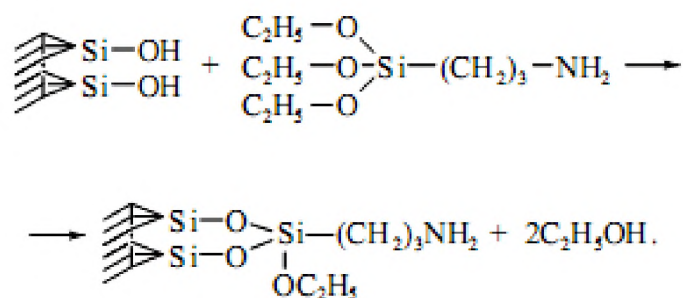


Подобные реакции имеют место и при осуществлении МН на поверхности пластин кремния. Первая схема (А) описывает обработку гидроксированной поверхности силикагеля, т. е. содержащей поверхностные (S – surface) ОН – группы, парами тетрахлорида кремния. Далее полученные по схеме А на поверхности кремнийхлоридные группы гидролизуют по схеме Б в парах воды, что приводит к регенерации гидроксидных ФГ на поверхности подложки. Повторением подобного цикла n раз получают слой SiO_2 , состоящий из n кремнийкислородных монослоев, последний из которых опять содержит гидроксидные ФГ. Это позволяет переходить к следующему циклу.

Чтобы обеспечить полное замещение доступных ОН-групп согласно принципам МН, обработку проводят в условиях максимального удаления от равновесия. Экспериментально это достигается проведением процесса в не менее чем трехкратном избытке SiCl_4 по сравнению с количеством хемосорбированного и удалением из зоны реакции газообразного продукта взаимодействия (HCl), способного при накоплении в реакционной зоне разрушать связи Si-О-Э (Э = Ti, Cr, P, V, Si). Следующая операция – «продувка» сухим азотом для удаления избытка SiCl_4 , HCl . Число связей с поверхностью, концентрация привитых ФГ в монослое зависят от количества и расположения ОН-групп на исходной поверхности, химической природы реагента и будут уменьшаться с увеличением T_0 .

Отметим важнейшую закономерность метода МН: после замещения протона в составе всех доступных гидроксидных групп, сколько бы времени ни подавать тот же реагент в камеру, не удастся получить (при соблюдении принципов МН) более одного монослоя новых ФГ. Это принципиальный вывод, так как во всех известных процессах получения покрытий (пропитка, химическое осаждение, вакуумное напыление) с увеличением времени подачи реагентов возрастает и толщина слоя. Существенный момент – проведение процесса в условиях максимального удаления от равновесия. Нарушение этого основополагающего принципа МН приводит к невоспроизводимости продуктов синтеза, как по концентрации, так и по структуре привитых группировок. В специально поставленных экспериментах (А. А. Малыгин и сотр., СПбГТИ) показано, что, во-первых, снижение концентрации хлорида в газовой фазе ниже определенного порогового значения приводит к неполному использованию ОН-групп в реакции, а во-вторых, превышение определенных пороговых значений отношения молярных концентраций хлороводорода и хлорида в газовой фазе также может приводить к аналогичным результатам и разрушению Si-О-Э-связей.

Известно, что на каждом квадратном нанометре поверхности кремнезема может находиться до 4,6 гидроксидных групп, связанных с атомами кремния (так называемые силанольные группы). Гидроксированная поверхность характерна не только для различных модификаций кремнезема, но и для большинства других минеральных веществ, относящихся к различным классам неорганических соединений. Даже на поверхности металлов есть гидроксидные группы, что объясняется наличием у всех металлов поверхностной оксидной пленки.



Молекула модификатора должна содержать фрагмент Ф (функциональную группу), свойства которого требуется придать продукту. Это может быть группа, предназначенная для связывания или хелатирования иона металла; углеводородный радикал, обеспечивающий гидрофобность продукта и др. Помимо этой функциональной части молекула модификатора должна содержать еще так называемую якорную группу Я, т. е. фрагмент, ответственный за связывание функциональной части модификатора с поверхностью носителя. Требования к якорю: создание прочной связи с носителем, инертность по отношению к прививаемой функциональной группе Ф. Для подавляющего большинства модификаторов должно существовать промежуточное звено (Н), которое бы связывало якорь и функциональное звено в единое целое: Я-Н-Ф. Например, для аминирования минеральных носителей нашел широкое распространение модификатор, называемый гамма-аминопропилтриэтоксисиланом: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. А сама реакция модифицирования представлена на предыдущей странице. Силанольные группы на поверхности кремнезема довольно редки, и расстояние между третьей этоксильной и силанольными группами поверхности слишком велико для протекания реакции.

Процесс химического модифицирования поверхности может быть изображен в виде схемы $\text{Э-OH} + \text{Я-N-Ф} \rightarrow \text{Э-Я'-N-Ф}$ (Я' – остаток, получившийся из якоря). Данное одностадийное модифицирование с использованием соединений, содержащих группировки, способные к образованию химических связей с поверхностью подложки, является методом иммобилизации.

Одной из разновидностей химической сборки твердых веществ является метод ионного наслаивания. Метод основан на синтезе нанослоев путем проведения на поверхности подложки в растворах последовательных и необратимых актов сорбции катионов и анионов, образующих при взаимодействии труднорастворимое соединение требуемого состава. Метод позволяет получать широкий круг неорганических твердых соединений: гидратированные оксиды, пероксиды, сульфиды, хроматы, фосфаты и другие соединения различных элементов, в том числе – на поверхности металлов (В. П. Толстой, СПбГУ).

Катионные ПАВ меньше снижают поверхностное натяжение, чем анионактивные, но они химически взаимодействуют с поверхностью адсорбента. Взаимодействие полярных групп катионактивных ПАВ с поверхностью подложки приводит к образованию на ней монослоев ПАВ.

В Горном университете развивается наноструктурное модифицирование дисперсных и компактных металлов путем последовательной обработки поверхности различными препаратами на основе катионных ПАВ и кремнийорганических соединений. В работах А. Г. Сыркова и сотр. (Горный университет) были проведены исследования по разработке наноструктурированных защитных покрытий для стальных поверхностей. Защитные нанопленки наносили из водных растворов и газовой фазы, обрабатывая поверхность по разным программам триамоном (Т) и алкамоном (А). В таблице приведены физико-химические свойства исходной стали 3 и стали, модифицированной смесью препаратов (А+Т) или отдельно: А или Т. Образцом сравнения служила сталь, обработанная алкилтриметиламмонийхлоридом

(АТМАХ). Обработку в АТМАХ использовали ранее другие авторы для усиления коррозионной стойкости стали в кислой среде. Данные таблицы показывают повышение энергии связи азота в нанесенном ПАВ из смеси (А+Т), усиление антифрикционного эффекта поверхности, водоотталкивающих свойств и снижение коррозии по сравнению с другими образцами.

В качестве исходных порошков алюминия использовали промышленные алюминиевые пудры (ГОСТ 5494-71, 4960-72) и более грубодисперсный А1-порошок, применяемый в электронной промышленности (ГОСТ 48-58—43).

Таблица

Сравнительные физико-химические характеристики исходной стали 3 (Ст) и образцов стали 3, модифицированных препаратами на основе четвертичных соединений аммония

Образец	Ст	Ст/(А+Т)	Ст/А	Ст/Т	Ст/АТМАХ
Есв. N1s, эВ (РФЭС)	–	404,2	402,4	402,1	402,3
Антифрикционный эффект Ст. в 0,01% водном р-ре ПАВ, отн. ед	–	1,00	0,25	0,20	0,23
Скорость поглощения паров воды, г/(м ² ·ч) при Р/Р ₀ =0,97	0,051	0,0010	0,0026	0,0048	0,0031
Величина коррозии (Δm/m) в соляных рудниках (196 сут.), %	1,85	0,87	1,16	1,15	1,22

Результаты, показывающие изменение свойств дисперсных Al, Cu, Ni, Fe при хемосорбции аммониевых (А и Т) и кремнийорганических соединений по разной программе рассмотрены в диссертациях Быстрова Д. С. (2009), Пантюшина И. В. (2010), Ремзовой Е. В. (2013), Назаровой Е. А. (2016), Камаловой Т. Г., Виноградовой А. А. (2017), Силиванова М. О. (2018), выполненных в СПбГУ.

Учебно-методические материалы (семинарские занятия)

Дисциплина (модуль)

«Химико-физические нанотехнологии для минерально-сырьевого комплекса»

Темы для подготовки к семинарским занятиям.

1. Твердотельный гидридный синтез наноструктурированных металлов;
2. Установки для лабораторного и опытно-промышленного получения наноструктурированных металлов.

Материалы для самостоятельной подготовки к семинарскому занятию.

1. Сизяков В. М., Гопаенко В. Г., Александровский С. В. Получение порошков алюминия, магния и титана с использованием методов нанометаллургии: учеб. пособие. – СПб : СПГТИ, 2008. – 95 с.
2. Корсаков В. Г., Сырков А. Г., Велютин Л. П. Физика и химия – в нанотехнологиях. – СПб : РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)), 2002. – 64с.
3. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М. А. Меретуков, М. А. Цепин, С. А. Воробьев, А. Г.

Сырков; под ред. д.т.н., проф. И. Н. Белоглазова. М. : Руда и Металлы: МИСИС, 2005. – 125 с.

4. Ярцев И. К., Бахарева В. Е., Власов В. А. Материаловедение. Современные неметаллические конструкционные материалы. – СПб : Изд. ЦНИИ КМ «Прометей», 2006. – 110 с.

5. Сырков А. Г. Гидридный твердотельный синтез металлических веществ и его основные закономерности // Дисс. ... докт. техн. наук. СПб : СПбГТИ (ТУ), 1998. – 347 с.

6. Махова Л. В. Гидридный твердотельный синтез и структурно-химические особенности SiC-содержащих металлических веществ // Дисс. ... канд. хим. наук. СПб: СПбГУ, 1992. – 110 с.

7. Сырков А. Г. // Журнал неорганической химии. – 1993. – Т. 38. – № 5. – С. 753–759.

8. Сырков А. Г. // Журнал общей химии. – 1994. – Т. 64. – №1. – С. 43–50.

9. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 4–6.

10. Сырков А. Г., Махова Л. В., Корсаков В. Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т. 3. – № 4. – С. 323 – 326.

11. Пщелко Н. С., Сырков А. Г., Вахренева Т. Г. и др. // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 11–12. – С. 42–47.

12. Пщелко Н. С. Электрофизические методы неразрушающего контроля и формирования металлодиэлектрических структур // Дисс. ... д.т.н. СПб : СПбГУ, 2011. – 372 с.

13. Пщелко Н. С., Сырков А. Г., Быстров Д. С. и др. // Цветные металлы. – 2009. – № 3. – С. 21–28.

14. Пщелко Н. С., Сырков А. Г. // Записки Горного института. – 2010. – Т. 187. – С. 137–142.

15. Пщелко Н. С. Техническое использование электростатики. Физические основы разработки, контроля и использования конденсаторных структур с подвижными обкладками. – СПб, 2015. – 102 с.

Учебно-методические материалы (конспекты лекций)

Дисциплина (модуль)

«Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов»

Наслаивание разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония на металлах

В работах Быстрова, Пантюшина и Сыркова обработку исходных порошков никеля, меди, алюминия в парах выбранных веществ-модификаторов (Т, А, ГКЖ) проводили в специально сконструированном реакторе при комнатной температуре 20 ± 2 °С. Величина давления паров триамина и алкамона в условиях опытов по оценкам газохроматографического метода составляет порядка $(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ Па. Выпускаемые отечественной промышленностью алкамон (ГОСТ 10106-75) и триамон (ТУ 6-14-1059-83) представляют собой жидкие катионоактивные препараты на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) с метилсульфатными полярными группами (в алкамоне допустимо присутствие бензилсульфатных групп). В координационной сфере атома азота у триамина (Т) – более низкомолекулярного препарата – находится одна метильная и три оксиэтильных группы, что отвечает формуле $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3]$ $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$. Длина алкильного радикала в катионе алкамона (А) соответствует числу

атомов углерода $n = 10 \div 18$. С использованием методов EDX-спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy) и рентгенофлуоресцентного анализа (РфлА) количественно охарактеризована адсорбция катионактивных препаратов при взаимодействии их паров с порошками металлов при комнатной температуре (табл. 1, 2). Содержание серы и азота, по данным табл. 2 закономерно возрастает при переходе от образцов с однослойной обработкой модификатором (триамоном или алкамоном) к порошку с бислойной обработкой последовательно триамоном и алкамоном (образец А1/Т/А). Количество азота, сорбировавшееся в А1/А на порошке алюминия, по видимому, отвечает субмонослойной адсорбции, поскольку близко по порядку величины к содержанию N, полученному независимо методом БЭТ, при определении удельной поверхности исходной А1-пудры ПАП-2.

Таблица 1

Содержание азота и серы, адсорбированных на металлических порошках, по данным различных физических методов

Образец	Содержание элементов		
	N (EDX), ат. %	S (EDX), ат. %	S (РфлА), масс. %
Al	–	–	–
Al/T/A	0,55	0,43	0,81
Al/(T+A)	0,32	0,59	1,10
Cu	–	–	–
Cu/T/A	0,71	0,65	1,32
Cu/(T+A)	0,69	0,74	1,53
Ni	–	–	–
Ni/T/A	2,19	1,81	3,55
Ni/(T+A)	2,02	1,96	3,73

Таблица 2

Содержание серы и азота в модифицированных образцах на основе А1-пудры (ПАП-2)

Образец	Al _{исх}	Al/T	Al/A	Al/T/A
[S], масс. %	–	0,40	0,22	0,81
[S], ат. %	–	0,21	0,12	0,43
[N], ат. %	–	0,22	0,13*	0,55

*Содержание азота, соответствующее плотному монослою на А1-пудре, 0,14 ат. % (БЭТ).

Интересно, что содержание азота и серы возрастает в одинаковых условиях модифицирования по мере снижения дисперсности исходного металлического порошка в ряду Al, Cu, Ni (см. табл. 1, 2). Вероятно, что отсутствие высокоразвитой поверхности и достаточного количества транспортных пор затрудняет в случае Ni- и Cu-образцов распределение ПАВ на металле в виде монослоя.

Таблица 3

Удельные поверхности исходных и модифицированных смесевой обработкой металлических порошков и содержание азота в образцах (M = Al, Cu, Ni)

Вид исходного порошка	Al	Cu	Ni
$S_{уд}$, м ² /г	2,6±0,1	0,6±0,1	0,4±0,1
$S_{уд}$ порошка вида	2,7±0,1	0,52±0,12	0,37±0,03
M/(A+T), м ² /г	0,32	0,69	2,02
[N], ат. %			

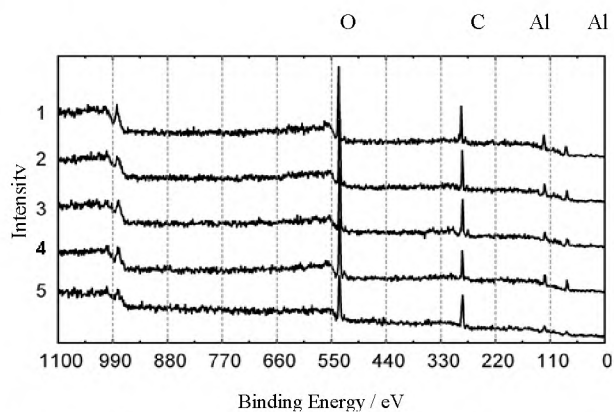


Рис. 1. Обзорные РФЭ – спектры модифицированных порошков и исходного ПАП-2: 1 – ПАП-2/А; 2 – ПАП-2/Т, 3 – ПАП-2/Т/А; 4 – ПАП-2/ГКЖ, 5 – ПАП-2

Тем не менее, поскольку удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка при модифицировании из смеси А+Т заметно не меняется (табл. 3), очевидно, и в случае этих образцов достигается формирование сверхтонких защитных пленок, находящихся в нанометровом масштабе толщин и являющихся довольно сплошными. Последнее вытекает из фактов систематического повышения гидрофобности и химической устойчивости модифицированной поверхности по сравнению с поверхностью исходного металла (см. ниже). Во всех измеренных РФЭ-спектрах модифицированных порошков Ni, Cu, Al отчетливо наблюдается пик характеристического 2р-уровня от металла (рис. 1). Это показывает, что атомы металла «падают» в глубину информационного слоя метода РФЭ-спектроскопии (3–10 нм), а нанесенные модифицирующие пленки с учетом сплошности имеют по толщине нанометровые размеры, не превышающие 4–5 нм. Этот вывод подтверждают оценочные расчеты толщины адсорбционной пленки ПАВ из гравиметрических измерений адсорбции (совместно с Д. С. Быстровым), а также – данные СЭМ (рис. 2). Следует обратить внимание, что методом EDX-спектроскопии азот удалось обнаружить в модифицированных образцах только при низкой энергии пучка электронов, соответствующей режиму 6 кВ (поверхностно-чувствительный режим). При более высоких энергиях электронов (режим 20 кВ) азот не фиксировался. Эти данные тоже свидетельствуют о локализации сорбированных ПАВ в тонком поверхностном слое порошков.

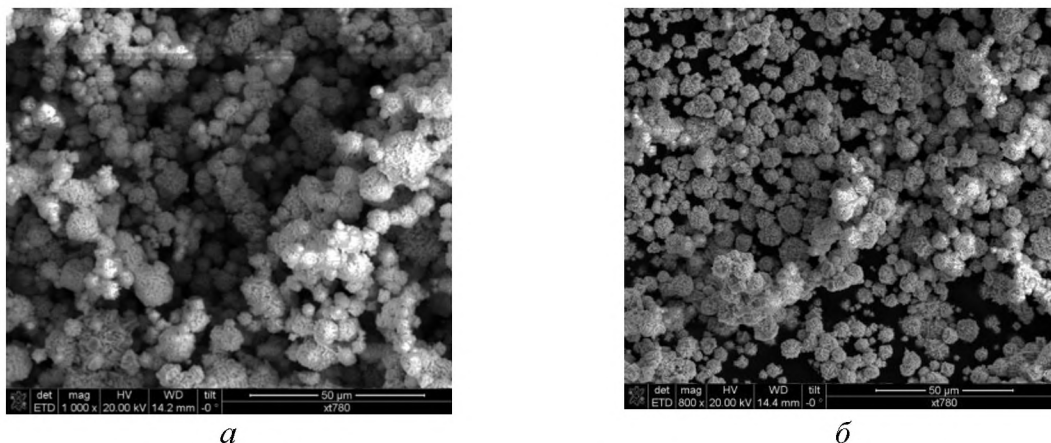


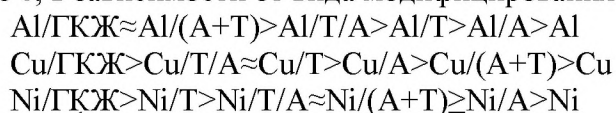
Рис. 2. Снимки на СЭМ частиц исходного карбонильного никеля (а) и порошков после модифицирования в парах смеси Т и А (б)

При всех возможных увеличениях микроскопа (гарантированное максимальное разрешение – 4 нм) заметные отличия в структуре поверхности частиц и сходной Al-пудры и модифицированных образцов не обнаруживаются (Быстров). К аналогичному выводу приходим, анализируя снимки на СЭМ порошков на основе никеля (рис. 2). Здесь нет надежно регистрируемых различий в морфологии частиц порошка исходного карбонильного никеля и тех частиц, которые получают в результате модифицирования смесью паров триамина и алкамона. Эти наблюдения находятся в согласии с результатами изучения наших нанесенных модифицирующих пленок на растровом микроскопе С. З. Эль-Салимом в НПО «Прибор». Таким образом, нанесенные нанопленки ПАВ, очевидно, не превышают по толщине нескольких нм.

В работе Камаловой Т. Г. показано, что адсорбция аммониевых соединений на компактных металлах позволяет регулировать скорость их осаждения в жидкой среде (в масле)

Химическая устойчивость и антифрикционные свойства поверхностно-наноструктурированных металлов

Получены следующие ряды усиления гидрофобности образцов, рассмотренных в главе 8, в зависимости от вида модифицирования ($P_{H_2O}/P_S = 0,96 \div 0,98$):



← Усиление водоотталкивающих свойств.

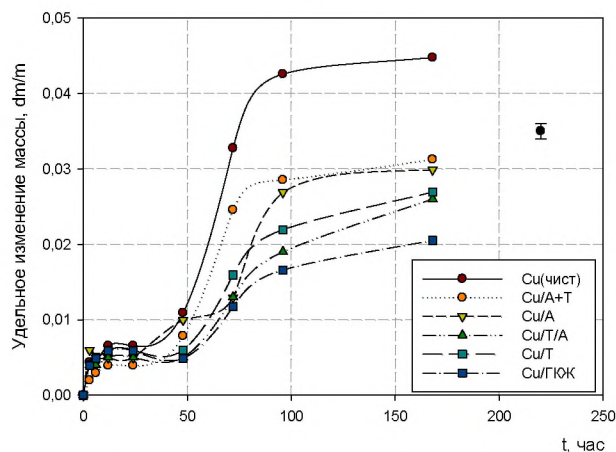


Рис. 1. Зависимость удельного изменения массы медных образцов от времени при адсорбции паров воды ($P/P_S = 0,96 \dots 0,98$, 1 атм, 295 К)

О гидрофобности образцов судили, исходя из гравиметрических оценок величины адсорбции, измеренных эксикаторным методом: чем ниже адсорбция воды, тем выше гидрофобность (водоотталкивающие свойства). Некоторые данные по адсорбции воды представлены на рис. 1, 2.

Приведенные выше ряды адсорбционных свойств построены на основе данных, полученных при выдержке образцов в парах воды в течение 168 ч экспозиции. Адсорбция паров воды на образцах Al/ГКЖ и Al/(A+T) в 2 раза ниже, чем на исходной Al-пудре. На Cu-образцах величина адсорбции воды снижается примерно в 2 раза. На всех образцах на основе Al-пудры, кроме Al/(A+T), выше 50 ч обработки в парах воды наблюдали характерные осцилляции величины адсорбции воды. При длительной выдержке в водяных парах $170 < t < 300$ ч образец Al/(A+T) является более гидрофобным, чем Al/ГКЖ.

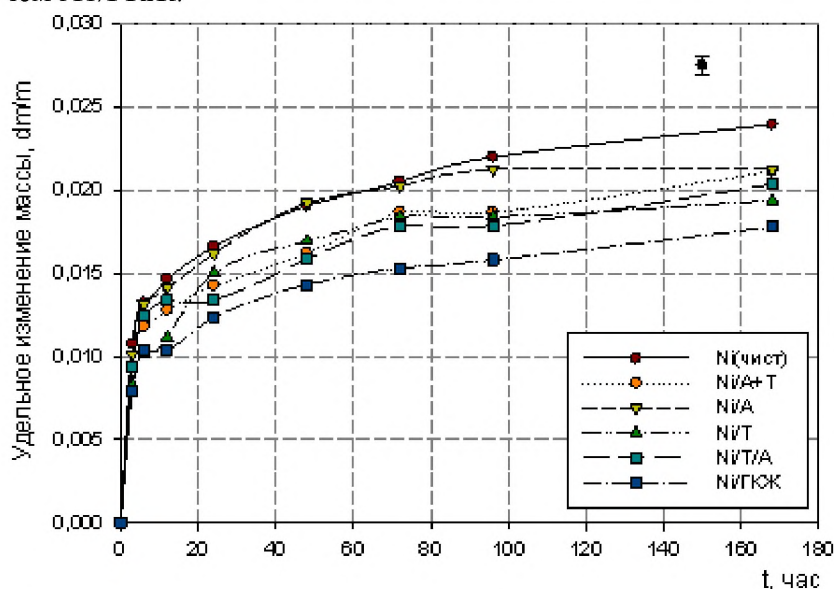
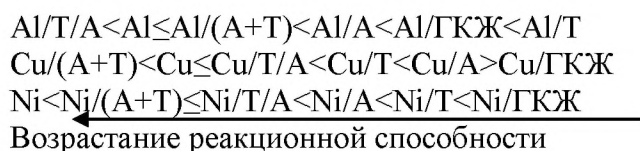


Рис. 2. Зависимость удельного изменения массы никелевых образцов от времени при адсорбции паров воды ($P/P_s = 0,96 \dots 0,98$, 1 атм, 295 К)

Соответствующие ряды усиления химической устойчивости при окислении (840 °С, 300 с) на воздухе выглядят следующим образом:



По способности снижать интегральный показатель акустической эмиссии D (силу трения) в трибологической паре «металл – металл со смазкой» в виде масла И-20 с присадкой полученные смазочные композиции можно расположить в последовательности:

И-20/Al/A+T > И-20/Al/ГКЖ > И-20/Al > И-20/С > И-20, где С – активированный уголь;

И-20/Cu/ГКЖ > И-20/Cu/T/A > И-20/Cu/T > И-20

И-20/Ni/(A+T) > И-20/Ni > И-20/Ni/A > И-20

Уменьшение D.

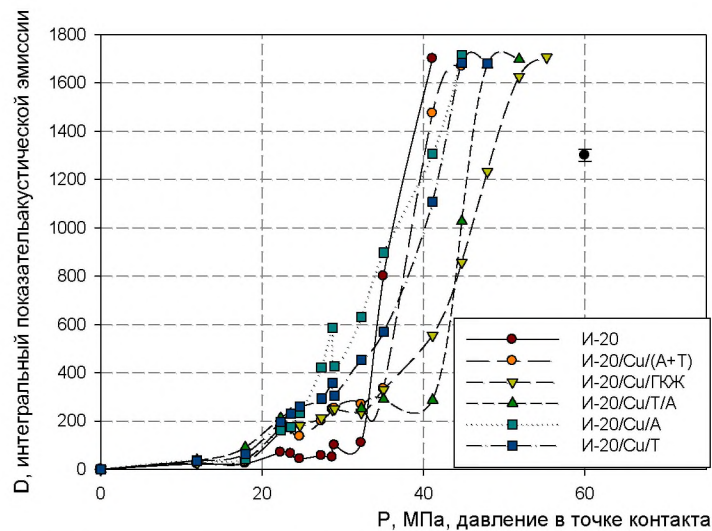


Рис. 3. Зависимость интегрального показателя акустической эмиссии (D) от давления (P) в пятне контакта (масло И-20, медные присадки)

Надо отметить, что на момент начала данных исследований (2006 г.) труднолетучие алкамон, триамон и ГКЖ-94 наносили из водных растворов для антистатической обработки полимерных материалов (А и Т) и для гидрофобизации поверхности различных твердых веществ.

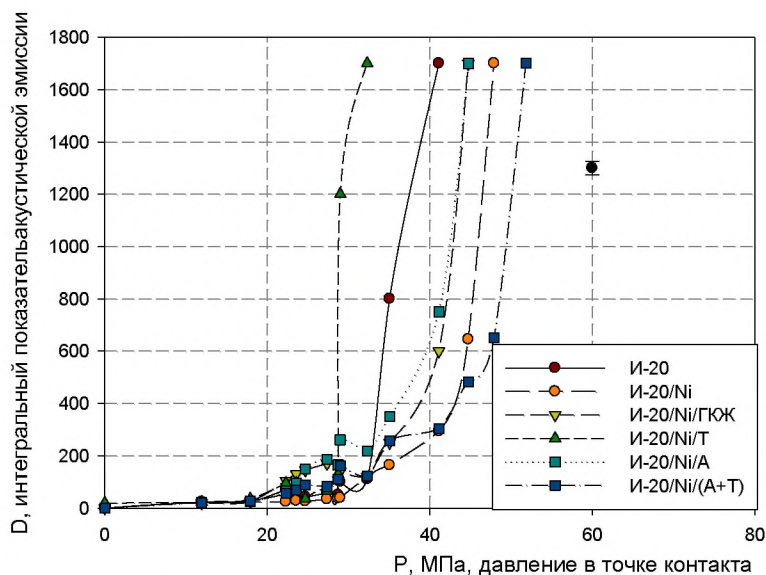


Рис. 4. Зависимость интегрального показателя акустической эмиссии (D) от давления (P) в пятне контакта (масло И-20, никелевые присадки)

Из рис. 3 следует, что добавки порошка меди (ПМ-1), последовательно обработанного парами триамона и алкамона, как и ПМ-1, обработанного парами ГКЖ, в области повышенных давлений существенно снижают интегральный показатель трения D по сравнению с исходной смазкой – индустриальным маслом И-20. В интервале давлений 35÷43 МПа смазка с добавкой Cu/Т/А является единоличным «лидером» по антифрикционным свойствам: D снижается до 270, что еще меньше, чем у самой эффективной смазки с добавкой Al/(A+T), где D = 300. Тем не менее модифицированные добавки на основе меди не позволяют так сильно «отодвинуть» участок сухого трения, как добавка Al/(A+T), – до P = 59 МПа. Лучшие смазки с добавками модифицированных Al-пудры и ПМ-1 на плавных участках зависимости D

= f(P) хорошо описываются уравнением вида $D = D_0 e^{bP}$. Это свидетельствует о жидкостном режиме трения в рассматриваемом диапазоне давлений (необходимом атрибуте «эффекта безызносности» Гаркунова).

Тенденция соблюдается и внутри серии смазок, усиленных не самыми эффективными добавками – модифицированными порошками на основе никеля (табл. 1, рис. 4). Зависимости для смазок на основе И-20, наполненные добавками Ni/(А+Т) и Ni/ГКЖ ($D = 275$ при $P = 41$ МПа, смещение начала участка «сухого трения» до 47 – 50 МПа), точнее, чем для других смазок аппроксимируются уравнением экспоненты: коэффициент корреляции (R_{sq}) находится в диапазоне 0,998 – 0,999. Данные табл. 1 также показывают влияние модифицирования поверхности порошка – добавки на антифрикционные константы (D_0 и b) смазки и возможность регулирования этих параметров в довольно широких пределах.

Таблица 1

Результаты математической обработки методом наименьших квадратов экспериментальной зависимости $D = f(P)$ по уравнению $D = D_0 e^{bP}$ для смазок, наполненных порошками (1 мас. %) на основе никеля, и исходной смазки – И-20

Вид смазки	И-20	Ni/(А+Т) в И-20	Ni/Т/А в И-20	Ni/Т в И-20	Ni/А в И-20	Ni/ГКЖ в И-20
Коэффициент D_0	0,5057	0,0047	0,1515	0,0299	1,543	0,3054
Коэффициент b	0,1979	0,2667	0,2076	0,3396	0,1555	0,1654
R_{sq}	0,9921	0,9983	0,9980	0,9929	0,9943	0,9990

Механизм усиления антифрикционных свойств смазок разными добавками связывается нами с наличием у вещества добавки стабильного водоотталкивающего эффекта, как, например, у образца Al/(А+Т). Опыты, специально поставленные в лаборатории, показывают, что нанесение просто двух нанослоев в образцах вида М/Т/Т, М/А/А, М/А/Т не позволяет достигнуть гидрофобности образцов вида М/Т/А; М/(А+Т). Аналогичный результат получается при нанесении трех и более нанослоев на металл, например, в комбинациях А/Т/А, Т/А/Т, Т/А/А, А/Т/Т. Образцы вида М/Т/А, М/(А+Т) характеризуются, как правило, наименьшей величиной адсорбции паров воды при длительной выдержке (сотни часов) в насыщенных парах воды. Наблюдаемые факты объясняются исходя из представлений о стабилизирующем влиянии наноподслоя низкомолекулярного триамина, который благодаря стерической доступности атома азота в составе аммонийного катиона способен химически взаимодействовать с металлом исходного порошка и внешним более гидрофобным слоем алкамона. Эти представления подтверждены на стали методом РФЭ-спектроскопии и обнаруженными синергетическими эффектами для разных свойств модифицированных стали и пяти видов порошков алюминия в исследованиях нашей научной группы.

Недавно развиваемые А. Г. Сырковым взгляды были проверены прямыми измерениями энергии связи уровней Cu2p и N1s (РФЭС) в поверхностном слое образца вида Cu/Т/А – наиболее эффективной Cu-присадки к смазке. Выяснилось, что в Cu/Т/А наблюдается наиболее сильное (на 2 эВ) повышение энергии N1s и соответствующее снижение величины энергии Cu2p, что обосновывает усиление гетероатомного взаимодействия Cu←N в этом образце [ЖОХ. Т. 85. № 6 (2015)].

Представление опытных данных в координатах $D - 1/a$ позволяет визуализировать зависимость D от водоотталкивающих свойств всех изученных металлов-наполнителей (величина адсорбции воды для Al-содержащих наполнителей очень мала). Применение нормированных координат D/D_{cp} и a_{cp}/a дает возможность

сопоставления конфигурации зависимостей для всех добавленных в смазку металлов (Ni, Cu, Al) на одном графике (рис. 5).

Из гистограмм, приведенных на рис. 6, следует, что лучшей антифрикционной присадке Al/(A+T) свойственны самые высокие водоотталкивающие свойства ($\sim 1/a$, где a – адсорбция паров воды) по сравнению с другими изученными Al-присадками. Отчетливо прослеживается синергетический эффект: действие смеси модификаторов (A+T) на поверхности Al-присадки в разы сильнее снижает интегральный показатель трибосистемы D, чем в результате действия каждого из модификаторов по отдельности (образцы Al/T или Al/A).

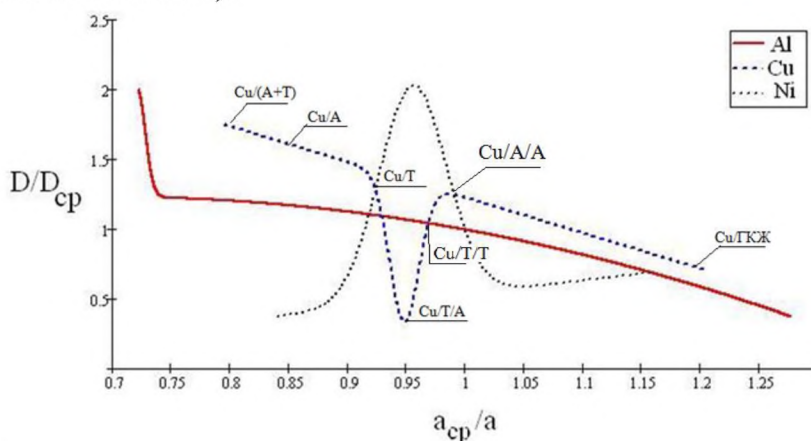


Рис. 5. Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D для смазки с модифицированными порошками-наполнителями на основе Al, Cu, Ni от водоотталкивающих свойств наполнителя (a – адсорбция паров воды на наполнителе); D_{cp} , a_{cp} – средние значения параметров D и a на изученном интервале

В целях проверки общности последнего вывода при меньших нагрузках в паре трения со смазкой, с помощью машины трения ДМ-29М были выполнены приоритетные определения фундаментальных трибологических характеристик – силы трения $F_{тр}$ и коэффициента трения k – в соответствующих трибосистемах, содержащих поверхностно-модифицированные Al-присадки. Необходимые измерения на машине трения для трибосистем со смазкой и Al-присадками, поименованными на рис. 7 (а возможно, и вообще с твердыми присадками, содержащими хемосорбированные мономолекулярные слои на поверхности), были впервые проведены асп. М. О. Силивановым под руководством проф. А. Г. Сыркова – в Горном университете (2015 г.).

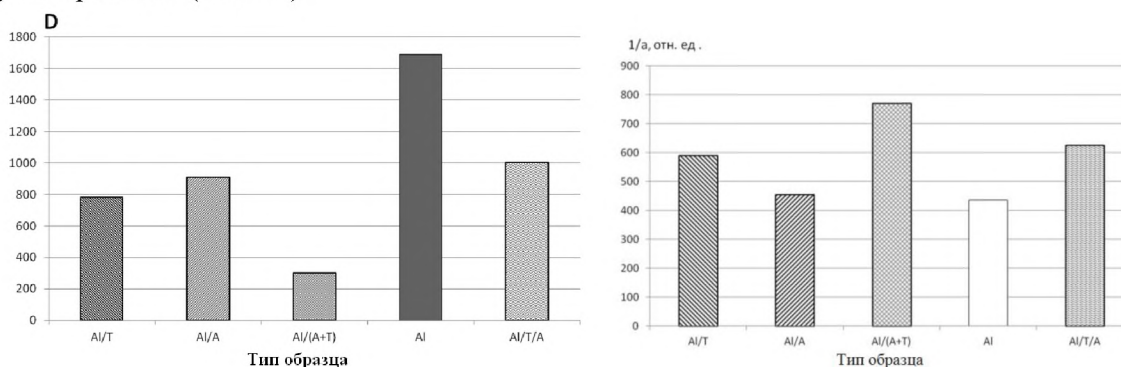


Рис. 6. Влияние программы модифицирования Al-порошка на интегральный показатель трения D и гидрофобность смазки на основе масла И-20 (концентрация наполнителя – 1 масс. %, нагрузка – 47 МПа)

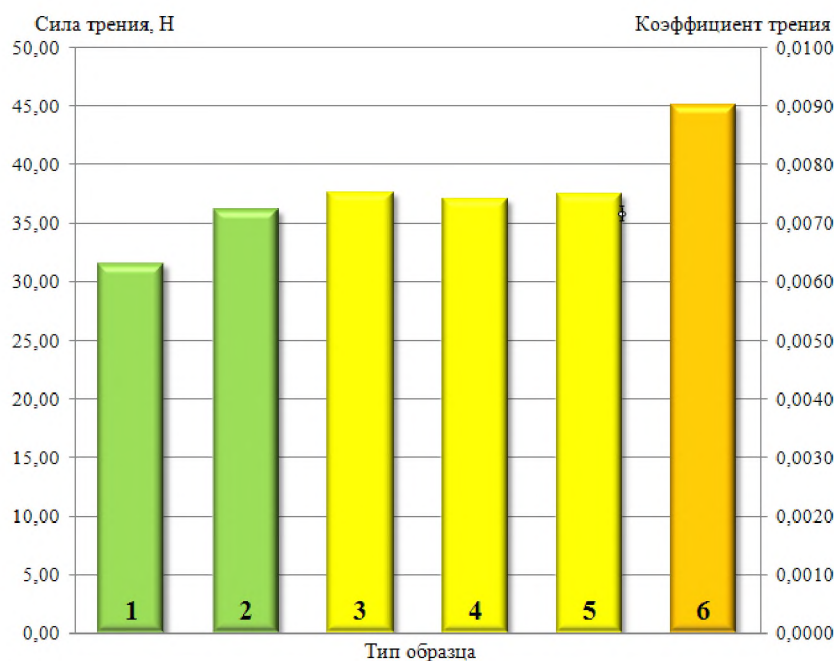


Рис. 7. Влияние программы модифицирования Al-порошка-наполнителя на трибологические характеристики смазки на основе масла И-20 (концентрация наполнителя – 0,5 масс. %, нагрузка – 500 кгс): 1 – И-20/Al/(A+T); 2 – И-20/Al/T/A; 3 – И-20/Al/T; 4 – И-20/Al/A; 5 – исх. масло И-20; 6 – И-20/Al; где поверхностные модификаторы А и Т – алкамон (C₁₆ – C₁₈) и триамон (C₁ – C₂) соответственно

Гистограмма на рис. 7 свидетельствует о сохранении описанного выше синергетического эффекта. Минимальная сила трения наблюдается с присадкой Al/(A+T). Снижение силы трения по сравнению с исходным маслом и маслом, содержащим Al/T или Al/A, составляет не менее 15 % (относительная погрешность измерения F_{тр} – не более 1,5 %). Интересно, что добавка исходного Al-порошка (пудра ПАП-2 со стеариновыми нанослоями на поверхности, образец 6) ухудшает антифрикционные свойства масла И-20 (рис. 7).

В последние 2 – 3 года удалось связать антифрикционный эффект с количеством активных центров и кислотностью поверхности модифицированного алюминия.

Неравновесные процессы и нелинейность свойств поверхностно-модифицированных металлов

Одной из важнейших задач современной физической химии конденсированного состояния и материаловедения является создание прогностических подходов, позволяющих на основе лабораторных измерений структурных характеристик и функциональных свойств наноматериалов надежно предсказывать поведение последних в экстремальных промышленных условиях. Для серии образцов поверхностно-наноструктурированных металлов или материалов на их основе, которые разнятся составом и строением монослоя вещества на внешней поверхности металла, поиск структурных отличий и их идентификация является нетривиальной задачей. Даже самые современные и прецизионные инструментальные методы (АСМ, СТМ, СЭМ, РФЭС) далеко не всегда позволяют надежно различать подобные образцы. Поэтому перспективным является подход, основанный на поиске взаимосвязей между макроскопическими свойствами, которые чувствительны к изменению состава приповерхностных слоев вещества. Для направленного синтеза поверхностно-модифицированных металлов важно знать закономерности, связывающие состав,

структуру и свойства материалов. Особый интерес с точки зрения стабилизации поверхности металла представляет изучение количественных взаимосвязей химической устойчивости, антифрикционных и водоотталкивающих свойств с программой модифицирования поверхности. Научно-практическое значение имеет также изучение механизма и интенсивности синергетических эффектов по различным свойствам.

В данной главе рассмотрена взаимосвязь химической активности в процессе окисления поверхностно-модифицированного металла и гидрофильности его поверхности. Кроме того, зависимость интегрального показателя трения D трибосистемы с металлосодержащей смазкой от гидрофильности (водоотталкивающих свойств) металла-наполнителя при прочих равных условиях. Гидрофобизация поверхностей в трибологической паре, как известно, благоприятна для достижения максимального антифрикционного эффекта. Поэтому теоретический и практический интерес представляет выявление фактов: насколько симбатной является взаимосвязь антифрикционного эффекта (минимизации D) и гидрофобности наноструктурированного наполнителя, каков вклад нелинейных эффектов в наблюдаемых зависимостях?

Нелинейные эффекты и неравновесность процессов

Согласно представлениям В. Б. Алесковского и его научной школы, в равновесных условиях синтеза невозможно добиться гарантированного воспроизведения состава и структуры твердых веществ от опыта к опыту (см. главу 2). Поэтому необходимое условие прецизионного синтеза веществ и материалов – осуществление процесса в условиях необратимости реакции получения целевого продукта.

Описание равновесных (обратимых) процессов дается количественно в классической термодинамике. В отличие от нее термодинамика неравновесных (необратимых) процессов устанавливает лишь неравенства, с помощью которых указывается возможное направление процесса.

В основе термодинамики необратимых процессов лежат линейные соотношения между потоками J_i и термодинамическими силами X_i при малых отклонениях от равновесия, так называемые феноменологические соотношения:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

где L_{ij} – кинетические (феноменологические) коэффициенты, известные из эксперимента. В приведенной формуле под потоком J_i понимается количество переносимой величины (вещества, энергии, импульса) в единицу времени через единицу поверхности. Термодинамической силой X_i является градиент концентрации, температуры, потенциала и т. д., приводящий к возникновению необратимых потоков: диффузии, теплопроводности, электрического тока и т. д.

В простейших случаях прямых процессов законы $J_i = L_{ij} X_j$ давно известны из опыта. Например, градиент температуры вызывает поток тепла (теплопроводность – закон Фурье); градиент концентраций – поток вещества (диффузия – закон Фика); градиент потенциала – электрический ток (закон Ома).

Важной величиной в термодинамике необратимых процессов является производство энтропии, т. е. количество энтропии, производимой в единицу времени $\sigma = dS/dt$. Величина σ связана с силами X_j и потоками J_i соотношением

$$\sigma = dS/dt = \sum_j J_j X_j = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \geq 0$$

В равновесных системах $\sigma = 0$ (это формулировка второго закона термодинамики), соответственно исчезают все потоки J_i и силы X_i ; в неравновесных системах $\sigma > 0$.

Теорема минимума производства энтропии, когда $d\sigma/dX_i = 0$ в стационарных условиях с ее следствием (см. *) ниже) называется теоремой Пригожина.

Она показывает, что в состоянии с минимальным производством энтропии все потоки с $i = m + 1, \dots, n$ исчезают. Полагается, что мы имеем открытую систему в стационарных условиях, которая описывается n независимыми силами $X_1, X_2, \dots, X_m, \dots, X_n$ и взаимодействует с окружающей средой. При этом m сил из них поддерживаются постоянными (например, подводя тепло к границам системы, поддерживают постоянной градиент температуры).

Совершенно другая ситуация возникает при больших отклонениях от равновесия, когда нельзя не учитывать отклонения от линейности. Возникают новые стационарные состояния, стабилизирующиеся в результате обмена энергией с окружающей средой и организованные в пространстве, времени или одновременно как в пространстве, так и во времени. И. Р. Пригожин назвал их диссипативными структурами.

Формирование диссипативных структур связано с резкими переходами от системы с одними параметрами к системе с другими параметрами. По аналогии с термодинамическими фазовыми переходами такие скачкообразные переходы называют кинетическими фазовыми переходами.

Согласно Эбелингу, наблюдается четыре типа диссипативных структур: 1) пространственно-неоднородные структуры; 2) периодические во времени структуры (автоколебания); 3) пространственно-временные периодические (автоволны); 4) бистабильные структуры (типа «триггера»). В гетерогенном катализе, по мнению Шуба и Крылова, наблюдаются все 4 типа диссипативных структур.

Диссипативные структуры наблюдаются во всех тех случаях, когда выполняются следующие условия:

- система является термодинамически открытой, т. е. может обмениваться веществом и / или энергией со средой;
- динамические уравнения системы нелинейны;
- отклонения от равновесия превышают критические;
- микроскопические процессы протекают кооперативно (согласованно).

Специфические соотношения между устойчивостью системы в нелинейной области и производством энтропии приведены в работе Гленсдорфа и Пригожина, цитируемой в конце главы. Не будем здесь воспроизводить формулы из их работы. Сошлемся также на самого И. Пригожина, который заметил, что в области, далекой от равновесия, ситуация изменяется настолько, что термодинамический подход и выведенные им с соавторами соотношения не работают. В этой области, по его мнению, существенную роль играет характер химической кинетики: заторможенность тех или иных стадий вследствие наличия потенциального барьера. Эти замечания, конечно, очень полезны исследователям, которые получают твердотельные объекты в сильно неравновесных условиях (молекулярного наслаивания, процессов ALD, твердотельного гидридного синтеза и т. д.).

В монографии О. В. Крылова и Б. Р. Шуба (1990) рассмотрены примеры диссипативных структур в гетерогенном катализе. Отмечается, что литература по упорядоченным пространственным структурам, по двумерным фазовым превращениям огромна; даются ссылки на обзоры по этой тематике.

Автоколебания в гетерогенном катализе были обнаружены, по-видимому, еще Писаржевским в 1923 г. на примере окисления водорода на платине. Пространственно-временные периодические структуры, или автоволны, наблюдаются на гладких поверхностях-катализаторах в тех же случаях, что и автоколебания. В частности, Барелко и др. обнаружили бегущие волны при окислении аммиака на платиновой нити.

В последние годы механизм соответствующих процессов исследуется с привлечением современных инструментальных методов: ДМЭ, СТМ, Video-LEED и др.

Основной вывод, показывающий логическую связь данного параграфа с материалом этой и последующей глав, посвященных экспериментальному изучению и расчету нелинейных эффектов, состоит в следующем. Наблюдаемые нелинейные зависимости между свойствами наноструктурированных систем и степени отклонения этих зависимостей от линейного закона, присущего более примитивно организованным системам, связаны, очевидно, с протекающими неравновесными процессами формирования структуры и свойств изучаемых систем.

Нелинейные явления в гетерогенных системах и твердых материалах

Классический аппарат естествознания был создан прежде всего на линейной основе: равным изменениям одной независимой величины должны непременно отвечать равные перемены в зависимой величине. Примеров линейности в окружающем мире множество, однако уже из школьного курса физики известны примеры нелинейности свойств сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Зависимость поляризованности сегнетоэлектрика от напряженности электрического поля передается петлей гистерезиса; зависимость намагниченности ферромагнетика от величины напряженности магнитного поля в широком интервале изменения последней величины также описывается нелинейной зависимостью (петлей магнитного гистерезиса). Объяснение природы гистерезиса связано с наличием в структуре сегнетоэлектриков и ферромагнетиков особых областей – доменов – с линейными размерами на уровне $10^{-2} - 10^{-4}$ см.

Другим примером, относящимся к нелинейным эффектам наномира, является эффект безызносности Гаркунова – Крагельского. Нелинейность проявляется в том, что благодаря формированию в процессе трения нанопленки металлической меди (толщиной около 100 нм) на границе раздела «участников» трибологической пары со смазкой, коэффициент трения снижается на порядок по сравнению с традиционным жидкостным режимом трения в присутствии макрослоя смазки.

Нелинейный эффект – это эффект, описываемый некоторой нелинейной зависимостью. Математически такого рода зависимости выражаются нелинейными функциями одного или нескольких переменных.

Геометрический образ линейной функции, каков бы ни был ее физический смысл, в зависимости от числа независимых переменных – прямая, плоскость или гиперплоскость. На одинаковые приращения независимой переменной линейная функция откликается одинаковыми приращениями. Пример физического закона, описываемого линейной функцией, – закон Амонтона-Кулона: $F_{тр} = kN$, где $F_{тр}$ – сила трения скольжения, N – сила нормального давления одного тела на другое, k – коэффициент трения скольжения. Исследованиями петербургских авторов из Горного университета (Сырков и сотр.) показано, что при введении в смазочное масло И-20 наноструктурированных порошков металлов взаимосвязь между силой трения и нагрузочным давлением перестает подчиняться линейному закону.

Геометрический образ нелинейной функции – кривая на плоскости, искривленная поверхность или гиперповерхность в пространстве трех или большего числа измерений. На одинаковые приращения независимой переменной одна и та же нелинейная функция откликается по-разному в зависимости от того, какому значению независимой переменной придается приращение. Почти полным безразличием к изменению одних и повышенной чувствительностью к изменению других значений независимой переменной нелинейные функции разительно контрастируют с линейными. Линейная зависимость не обладает избирательностью. Она не может описывать ни резонансных «всплесков» свойств, отвечающих синергетическим эффектам, ни насыщения, ни колебаний.

В какой бы области естествознания ни возникала нелинейность явлений, она глубоко «функциональна». В физике нелинейность – это учет различного рода взаимодействий, обратных влияний и тонких эффектов, необъясняемых линейной теорией. В химии нелинейность зачастую отражает «обратные связи» в механизмах реакций. Границу между линейными и нелинейными теориями принято проводить по иному признаку. Теория считается линейной или нелинейной в зависимости от того, какой – линейный или нелинейный – математический аппарат она использует.

В области физической химии гетерогенных процессов, химии твердого тела и в материаловедении описано довольно много различных нелинейных эффектов, частным случаем которых являются размерные эффекты. На момент начала исследований автора данной работы в научной литературе отсутствовало описание нелинейных зависимостей антифрикционных свойств смазки с металлическим наполнителем от реакционной способности (р.с.) последнего. Для понимания механизма влияния р.с. (например, скорости окисления металла) на снижение силы трения в трибосистеме со смазкой важно знать взаимосвязь р.с. и гидрофильности металла-наполнителя.

Влияние адсорбционных свойств поверхностно-модифицированных порошков металлов на их реакционную способность при окислении

Рассмотрим экспериментальные зависимости вида $s.o. = \Phi(a)$ для серии поверхностно-модифицированных металлов (Ni, Cu, Al), где a – величина адсорбции паров воды на металле (характеризует гидрофильность поверхности), $s.o.$ – скорость окисления металла, оцениваемая по удельному приросту массы (см. ниже в гл. 10). Методики модифицирования поверхности порошков никеля (ПНК), меди (ПМ1) и алюминия (ПАП-2), измерения адсорбции воды (a) и интегрального показателя трения D описаны в главах 7, 8. Зависимости получали и аппроксимировали с помощью MathCad на основе опытных данных, приведенных в табл. 1 – 3. При получении зависимости для каждого металла (М) исследовали серию образцов: М, М/Т, М/А, М/Т/А, М/(А+Т), М/ГКЖ, где М/Т обозначен образец металла, обработанный триамоном, М/(А+Т) – образец металла, обработанный смесью А и Т, М/ГКЖ – образец металла, обработанный в парах ГКЖ-94 – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов.

Для серии модифицированных Al-образцов зависимость вида $s.o. = \Phi(a)$ ранее описана логарифмическим уравнением в работе Д. С. Быстрова (2009 г.) только для образцов на основе грубодисперсного порошка алюминия (ГОСТ 48-58-43). И. В. Пантюшиным в 2010 г. была предпринята попытка аппроксимировать зависимость $s.o. = \Phi(a)$ для дисперсных Cu- и Ni-образцов в виде функции $Ax^2 + Bx + C$. Точность аппроксимации оказалась невысокой, особенно для Ni-образцов (коэффициент корреляции R ниже 0,86). Обоими авторами отмечалась сложность зависимости для модифицированных образцов на основе высокодисперсного Al-порошка ПАП-2, которая была похожа на параболическую.

В качестве исходной модели на первом этапе исследования авторов данной работы была принята симбатная (линейная) взаимосвязь между $s.o.$ и a , известная для компактных модифицированных образцов на основе стали. С помощью программы MathCad опытные данные табл. 1 для дисперсных Ni-образцов с относительной погрешностью $E = 2,16\%$ были аппроксимированы уравнением $s.o. (a) = 4,65 - 41,5x + 0,935 \ln(x)$. Однако для Cu-образцов аппроксимация данных табл. 2 на основе линейной и логарифмической функций оказалась менее удачной ($E = 28,6\%$). Для Al-образцов (табл. 3) на основе ПАП-2, чтобы повысить точность аппроксимации до $E = 13,1\%$, пришлось использовать тригонометрическую и экспоненциальную функции:

$$c.o.(a) = 34,3 - 2,48 \sin\left(\frac{2\pi x}{0,084}\right) \frac{\exp(-12x)}{x^2}, \text{ где } x = a = a_{H_2O}.$$

Существенно повысить точность описания опытных данных удалось с использованием уравнений, приведенных в табл. 4.

Таблица 1
Значения с.о., a_{H_2O} и D для Ni-образцов

Вид порошка-наполнителя	Относительная с.о.*	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Ni/ГКЖ	0,142	0,0175	500
Ni/(A+T)	0,166	0,0212	280
Ni/A	0,166	0,0212	610
Ni/T/A	0,167	0,0205	–
Ni/T	0,169	0,0191	1700 (сухое трение)
Ni	0,172	0,0241	280

Таблица 2
Значения с.о., a_{H_2O} и D для Cu-образцов

Вид порошка-наполнителя	Относительная с.о.*	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Cu/ГКЖ	0,180	0,0205	580
Cu/A	0,207	0,0299	1300
Cu/T	0,210	0,0268	1100
Cu/T/A	0,220	0,0260	270
Cu	0,219	0,0445	–
Cu/(A+T)	0,221	0,0310	1480

Таблица 3
Значения с.о., a_{H_2O} и D для Al-образцов

Вид порошка-наполнителя	$S_{уд.}, \text{ м}^2/\text{г}$	Относительная с.о.*, %	$V_{ок}, \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$	$a_{H_2O}, \%$	D для индустриального масла (И-20) с порошком (P=47 МПа)
Al/T	2,61	32,1	0,012	0,17	780
Al/A	2,65	34,4	0,017	0,22	910
Al/(A+T)	2,63	36,2	0,014	0,13	300
Al	2,62	39,4	0,014	0,23	1690
Al/T/A	2,70	50,3	0,019	0,16	1000

*Приведение относительной с.о. (в дальнейшем для краткости – с.о.) в долях единицы или в процентах объясняется следующим. Скорость гетерогенной реакции окисления ($V_{ок}$) металла, отражающая его реакционную способность, рассчитывается из выражения $V_{ок} = \Delta m / (m \cdot S_{уд} \cdot \tau)$ [Герасимов Я. И. Курс физической химии. Ч. II (1973)], где $\Delta m/m$ – относительный прирост масс образца при окислении, $S_{уд}$ – величина удельной поверхности, τ – время опыта. Поскольку время фиксировано (300 с), а $S_{уд}$ практически одинаково в серии модифицированных образцов на основе одного металла (см. табл. 3), $\Delta m/m$ и $V_{ок}$ пропорциональны. Представление с.о. в относительных единицах (в %) упрощает вид уравнений с.о. = $\Phi(a)$ и $D = F(c.o.)$,

приводит к безразмерности коэффициентов в правой части уравнений и облегчает физико-химическую интерпретацию последних.

Их общая особенность состоит в том, что в правой части уравнения в качестве базовой функции выступает экспонента. Кроме того, под знаком экспоненты находится сомножитель вида $(x - x_0)$, который показывает отклонение текущей координаты по оси абсцисс от значения адсорбции паров воды (x_0), отвечающего, как правило, максимальному значению (экстремуму) реакционной способности (с.о.) поверхностно-модифицированного металла. Относительная точность аппроксимации экспериментальных данных уравнениями из табл. 4 составляет, соответственно, для Ni-образцов – 0,4 %, для Cu-образцов – 1,34 %, для Al-образцов на основе ПАП-2 – 2,7 % (см. табл. 5). Таким образом, относительная погрешность описания опытных данных уменьшена не менее, чем в 5 раз, составляет не более 2,7 % и не превышает максимальную среднюю погрешность измерения с.о. (3 %). Анализ вида уравнений, приведенных в табл. 4, показывает, что экспоненциальное слагаемое в их правой части отражает отклонение значений с.о. от параболической (Cu-, Al-образцы) или линейной (Ni-образцы) зависимостей. Расчет коэффициента линейной корреляции $|R_{\text{лин}}|$ по методу наименьших квадратов с помощью Excel для значений с.о. и a из табл. 1 – 3 показывает следующее: $|R_{\text{лин}}|$, в зависимости от вида исходного металла, уменьшается в ряду Ni, Cu, Al (табл. 4). Следовательно, в ряду Ni, Cu, Al происходит усиление нелинейных эффектов в зависимости реакционной способности при окислении поверхностно-модифицированных металлов от их гидрофильности. Этот вывод имеет важное значение для понимания и предсказания поведения поверхностно-модифицированных порошков металлов в качестве наполнителей смазки в узлах трения машин и механизмов. Дело в том, что снижение работоспособности смазки при длительной эксплуатации в значительной мере связано с окислением компонентов смазки и снижением их гидрофобных свойств.

Нарастание нелинейности зависимостей с.о. = $\Phi(a)$, обозначенной стрелочкой (\rightarrow) в табл. 4, является атрибутом наноструктурированных материалов. Аппроксимация зависимостей с.о. от a функциями на основе уравнений Гаусса демонстрирует, что в правых частях уравнений с.о. = $\Phi(a)$ для Cu- и Al-образцов отсутствуют линейные функции, графически – они характеризуются экстремальными зависимостями, которые наиболее рельефно выражены для Al-образцов (табл. 3, рис. 1). Относительная погрешность аппроксимации опытных данных (эксп. с.о.) составляет не более 2,7 % (табл. 5). Однако, степень отклонения от линейности сложно объяснить только увеличением дисперсности (удельной поверхности) образцов. Образцы на основе никеля, обладающие наиболее линейными свойствами, характеризуются более высокой удельной поверхностью по сравнению с образцами на основе меди. По-видимому, объяснение наблюдаемых эффектов должно связываться не только с дисперсностью, но и с отличиями в строении поверхностного слоя образцов.

В результате оценки величин кажущихся энергий активаций (E_k) высокотемпературного окисления исходных и модифицированных металлов в интервале температур 1073 – 1173 К были получены значения E_k , которые сведены в табл. 6. Расчеты проведены исходя из предположения о росте оксидных пленок на металле по параболическому закону.

Таблица 5

Относительная погрешность ($E_{c.o.}$) аппроксимации зависимости $c.o. = f(a)$ для

$$c.o. = 500 \cdot x^2 - 1.74 \cdot \frac{\ln(x)}{x} + 17.6 \cdot \exp(-(200(x - 0.16))^2)$$

Al-образцов по уравнению

Образец	Эксп. с.о., %	Эксп. a_{H2O} , %	С.о., % (расчет)	$E_{c.o.}$, %
Al/T	32,1	0,17	32,96	2,7
Al/A	34,4	0,22	35,98	4,6
Al/(A+T)	36,2	0,13	35,8	1,1
Al	39,4	0,23	37,62	4,5
Al/T/A	50,3	0,16	50,50	0,4
$E_{cp.} = 2,7$				

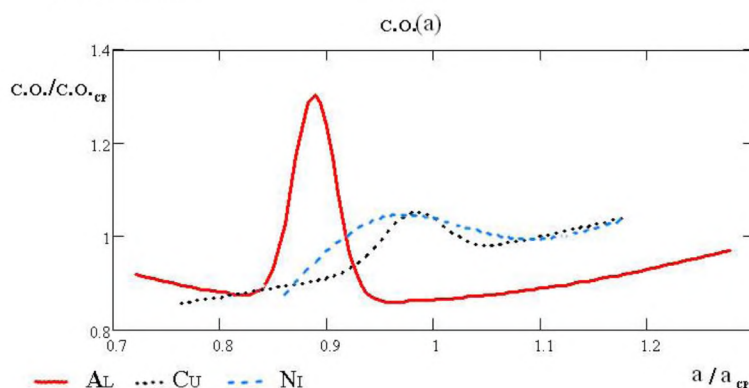


Рис. 1. Зависимость с.о. от a для разных металлов в нормированных координатах (с.о. и a отнесены к среднему значению соответствующего параметра на изученном интервале)

Для Ni-образцов значения E_k лежат в диапазоне 19,5 – 33,3 кДж/моль; для Cu-образцов – в диапазоне 22,1 – 33,7 кДж/моль. Максимальные значения E_k в ряду образцов ниже отвечают окислению образцов с T-подслоем Ni/T/A и Cu/T/A:



Увеличение значения энергии активации



Увеличение значения энергии активации.

Энергии активации рассчитаны по экспериментальным данным окисления поверхностно-модифицированных никеля и меди, полученным в нашей научной группе ранее.

Следует обратить внимание, что использование представлений Эванса, приведенных в данном параграфе выше, наиболее распространено и обосновано для описания окисления компактных металлов. Тем не менее в последнее десятилетие появилось немало публикаций, систематизированных в диссертации А. М. Ховива (2005), показывающих правомерность применения выводов научных трудов Эванса и ряда других авторов для интерпретации опытных данных по окислению дискретных объектов, в том числе – сверхтонких металлических пленок.

Таблица 6

Значение энергии активации для процесса окисления

Никелевые образцы		Медные образцы	
Металл / Модификатор поверхности	Значение энергии активации, кДж/моль	Металл / Модификатор поверхности	Значение энергии активации, кДж/моль
Ni (исх.)	19,5	Cu/T	22,1
Ni/A	22,4	Cu (исх.)	23,4
Ni/T	25,5	Cu/A	25,3
Ni/A+T	26,8	Cu/A+T	29,7
Ni/ГКЖ	31,4	Cu/ГКЖ	32,7
Ni/T/A	33,3	Cu/T/A	33,7

Интересно, что для образцов на основе алюминия, по данным работы Д. С. Быстрова (2009 г.), наиболее «трудноокисляемым» образцом является порошок вида Al/T.

Максимальная энергия активации окисления для образцов с подслоем на основе никеля и меди, очевидно, отражает тот факт, что в этих образцах металл застabilизирован бислойной нанопленкой T/A, что препятствует окислению по сравнению с другими образцами (M, M/T, M/A, M/(A+T), M/ГКЖ). Образец же на основе алюминия вида Al/T (а не Al/T/A) является наиболее химически устойчивым, по-видимому, из-за того, что мелкие молекулы триамина способны «залечивать» дефекты стеариновой нанопленки на ПАП-2, создавая достаточно сплошное защитное покрытие.

Результаты измерений, помещенные в табл. 1 – 3, представляют также самостоятельное значение с точки зрения иллюстрации влияния вида (программы) поверхностного модифицирования металла на его химическую активность при окислении (с.о.), адсорбционные свойства (aH_2O) и антифрикционную характеристику D металлосодержащей смазки.

Влияние адсорбционных свойств поверхностно-модифицированных порошков металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазок на основе индустриального масла

Наиболее простая зависимость интегрального показателя трения D, пропорционального силе трения, от величины адсорбции паров воды (a) на металле, построенная по данным табл. 6, наблюдается для трибосистем, содержащих модифицированные Al-порошки на основе ПАП-2 (рис. 2). D, как видно из рис. 2, закономерно возрастает с ростом a (гидрофильности наполнителя).

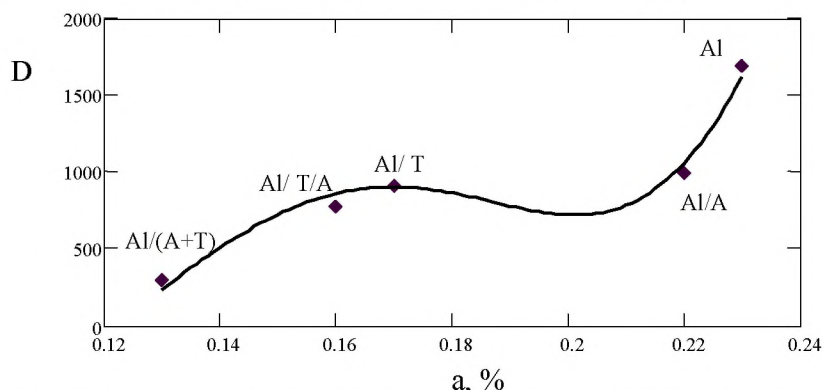


Рис. 2. Зависимость интегрального показателя трения D для смазки с модифицированным порошком-наполнителем на основе Al-пудры (ПАП-2) от

величины адсорбции паров воды на этом порошке ($\rho/\rho_0 = 0,97, 20^\circ\text{C}$); \blacklozenge – опытные данные; — – расчетная кривая

В случае линейной аппроксимации коэффициент корреляции $|R_{\text{лин}}|$ имеет довольно высокое значение 0,816 (табл. 7). Более точно зависимость для Al-образцов описывается уравнением на основе экспоненты

$D(a) = -2220 + 155000 \cdot x^2 - 4380 \cdot \exp(-324 \cdot (x - 0.23))^2$. Зависимости $D = f(a)$ для трибосистем, содержащих наполнители на основе меди и никеля, являются более сложными, характеризуются довольно рельефными максимумами (см., например, рис. 3) и удовлетворительно описываются уравнениями соответственно ($x = a$):

– для Cu-образцов:

$$D(a) = -1070 + 82200 \cdot x^2 - 746 \cdot \exp(-1904000 \cdot (x - 0.026)^2) \quad ;$$

– для Ni-образцов:

$$D(a) = -2940 + 134000x + 2090 \exp(-500(x - 0.0191))^2$$

Относительная точность аппроксимации D , как правило, не превышает 9 %.

Из данных табл. 7 следует, что, в зависимости от вида исходного металла-наполнителя, нелинейность взаимосвязи $D = f(a)$ возрастает в ряду Al, Cu, Ni.

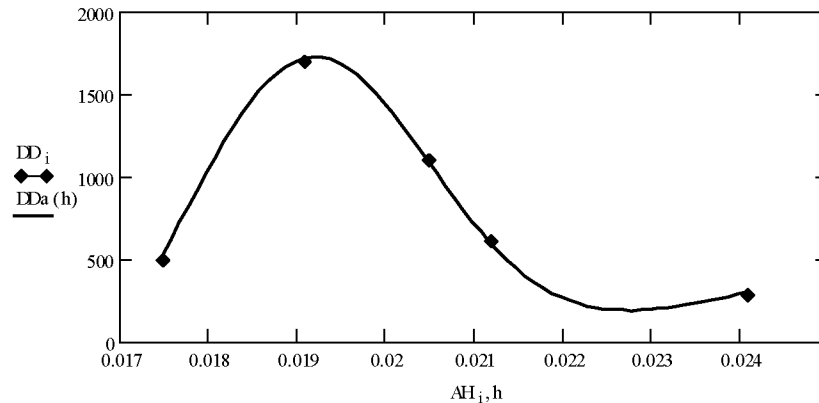


Рис. 3. Зависимость интегрального показателя трения D для смазки с модифицированным порошком карбонильного никеля от величины адсорбции паров воды на этом порошке ($\rho/\rho_0 = 0,97, 20^\circ\text{C}$)

Таблица 7

Усиление (\rightarrow) нелинейности в зависимостях D от a и D от с.о. для трибосистем с порошками-наполнителями на основе разных металлов ($|R_{\text{лин}}|$ – коэффициент линейной корреляции)

↑ Вид металла	$ R_{\text{лин}} $ для $D = f(a)$	$ R_{\text{лин}} $ для $D = f(\text{с.о.})$	Содержание углерода (EDX) в поверхностном слое исходного порошка металла, ат. %
Ni	0,450	0,172	8,46
Cu	0,743	0,269	4,71
Al	0,816	0,280	33,8

Научно-практическая значимость выявленных закономерностей взаимосвязи $D = f(a)$ для трибосистем, содержащих индустриальное масло И-20 и поверхностно-модифицированные металлические присадки ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Al}$) связана с тем, что масло

И-20 («веретенка») широко используется на пространстве СНГ в узлах трансмиссии оборудования горно-перерабатывающих и металлургических предприятий.

Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимостях функциональных свойств наноструктурированных материалов

С точки зрения изучения механизма синергетических эффектов в системах, рассмотренных в предыдущей главе, немаловажным является также получение количественной информации о закономерностях нарастания нелинейных эффектов в зависимостях между свойствами для разных металлов. Важность такого рода исследований определяется значением нелинейности свойств в теории нанообъектов и неравновесных процессов их получения. Интенсивность проявления нелинейных эффектов служит своего рода индикатором уровня структурной организации наноматериалов. Изучение и аппроксимация соответствующих нелинейных зависимостей имеют самостоятельную ценность для интерпретации синергетических эффектов и выявления режимов и условий эффективного применения поверхностно-наноструктурированных металлов на практике.

Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла - наполнителя

Установление количественных взаимосвязей вида «синтез – состав – строение – свойства» и стабилизация поверхности неблагородных металлов являются важными задачами физикохимии конденсированного состояния. В предыдущих исследованиях показано, что, проводя хемосорбцию разных четвертичных соединений аммония на поверхности металлов-наполнителей, входящих в состав смазки, можно значительно повышать антифрикционные свойства соответствующей трибосистемы. При этом происходит уменьшение в разы силы трения, что регистрируется акустическим методом по пропорциональному снижению интегрального показателя трения D . Однако до сих пор остаются недостаточно ясными роль и вклад нелинейных эффектов в механизм антифрикционного действия поверхностно-модифицированных наполнителей.

Ранее были получены опытные зависимости интегрального показателя трения D трибологической пары со смазкой на основе масла И-20 от реакционной способности металлического порошка-наполнителя, модифицированного в парах четвертичных соединений аммония. В результате математической обработки зависимостей были предложены следующие уравнения для описания взаимосвязи $D = F(c.o.)$, где $c.o.$ – скорость окисления металла, измеренная по относительному приросту массы модифицированного металла при окислении на воздухе. Для трибосистем с наполнителями (концентрация ≤ 1 масс. %) на основе

- алюминия:

$$D(c.o.) = 572 + 8.75x + 1013 \cdot (x - 38.2) \cdot \exp(-0.319(x - 38.2))^2 \quad (1)$$

- меди:

$$D(c.o.) = 2167 - 885x + 2.48 \cdot 10^{17} \cdot (x - 0.218)^6 \cdot \exp(551(x - 0.218)) \quad (2)$$

- никеля:

$$D(c.o.) = 1684 - 8009x + 1438 \exp(-243049(x - 0.169)^2) \quad (3)$$

Приведенные уравнения на основе экспоненты позволили повысить точность аппроксимации значений D для Al- и Cu-содержащих трибосистем по сравнению с ранее использовавшимися уравнениями. Относительная погрешность аппроксимации была снижена до уровня 3 %.

Довольно сложные зависимости $D = F(c.o.)$ для каждого из металлов удалось

свести к уравнению вида: $D = A + Bx + C(x - x_0)^n e^{\beta(x - x_0)^i}$, где $x = \text{с.о.}$; x_0 – значение с.о. для экстремума D ; A, B, C, n, β, i представляют собой характеристические для каждого вида металла безразмерные константы; $i = 1$ (Cu), $i = 2$ (Ni, Al). Слагаемое на основе экспоненты, по сути, «ответственно» за нелинейные эффекты зависимости $D = F(\text{с.о.})$. Это позволяет при любом текущем значении реакционной способности в изученном интервале оценивать соотношения линейной и нелинейной компоненты для зависимости интегрального показателя трения от реакционной способности.

Целью дальнейшей работы явилось изучение соотношения нелинейной и линейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения D трибосистемы от реакционной способности при окислении модифицированных металлов-наполнителей.

Методика эксперимента

В качестве исходных металлов использовали промышленно выпускаемые порошки меди (ПМ1), алюминия (ПАП-2), никеля (ПНК-УТЗ) с удельной поверхностью 0,3 – 2,6 м²/г. Образцы порошков металлов обрабатывали из газовой фазы при комнатной температуре парами следующих веществ: алкамоном (А) (ГОСТ 10106-75) – катионоактивным препаратом на основе четвертичных соединений аммония со значительным (С₁₀₋₁₈) углеводородным радикалом у атома азота; триамоном (Т) (ТУ 6-14-1059-83) – аналогичным препаратом с низкомолекулярными (С_{1, 2}) радикалами, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов (ГКЖ-94). Для оценки реакционной способности модифицированных металлических порошков их помещали одновременно в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. Об интенсивности окисления (по данным РФА и EDX-спектроскопии), характеризующей реакционную способность (р.с.), судили гравиметрически (см. ниже) после выдержки образцов в печи при 900 °С в течение 5 минут. Температуру в печи контролировали с точностью ±5 °С. Атмосферное давление – 101,0 – 101,3 кПа, относительная влажность воздуха – 70±10 %. Антифрикционные свойства трибосистем с порошками на основе алюминия, меди и никеля, используемыми в качестве присадок к индустриальному маслу И-20, измеряли при помощи сертифицированного прибора АРП-11, методом акустической эмиссии в диапазоне частот 20-300 кГц. Определяли безразмерный интегральный показатель трения D . Действия прибора соответствуют ГОСТ 27655-88. Подбор уравнений, описывающих опытные зависимости, осуществляли с помощью компьютерной программы MathCad, исходя из базовой модели симбатной взаимосвязи реакционной способности (скорости окисления) и гидрофильности металла, известной для компактных образцов. При выборе уравнений для аппроксимации опытных данных учитывалось также, что гидрофобизация поверхностей в трибологической паре способствует формированию максимального антифрикционного эффекта в трибосистеме. Это должно, очевидно, соответствовать для стандартных систем возрастанию D по мере гидрофобизации твердых поверхностей материалов – участников контактного взаимодействия.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим подробнее значения безразмерных констант, входящих в уравнения (1) – (3), которые сведены в табл. 1.

Анализ безразмерных коэффициентов в уравнениях для различных металлов показал следующее:

1. Для металлов-наполнителей на основе Cu и Ni, проявляющих заметные нелинейные свойства, характерны достаточно высокие коэффициенты C перед экспонентой и коэффициенты β под знаком экспоненты;

2. Относительно высокие коэффициент C и показатель степени n в сомножителе перед экспонентой в случае меди подтверждают необычные нелинейные свойства этого металла в составе органических смазок, известные со времен открытия «эффекта безызносности Крагельского – Гаркунова».

В табл. 2 представлен анализ зависимости для медных образцов с использованием уравнения (2). Линейная компонента зависимости $D = F(c.o.)$ является самой высокой (см. табл. 2-4) по величине и стабильной ($A + Bx \sim 2000$), что компенсирует значительный вклад нелинейной компоненты N.

Анализ показывает, что максимально нелинейными свойствами обладает образец, последовательно обработанный триамоном и алкамоном, для которого интегральный показатель трения является наименьшим из представленных в табл. 2 образцов. Таким образом, можно отметить, что наиболее нелинейные свойства данного образца Cu/T/A обеспечивают наименьшую силу трения и наибольший антифрикционный эффект.

По смыслу параметр B в линейной компоненте уравнения $L = A + Bx$ показывает скорость изменения показателя D при изменении реакционной способности. Возрастание скорости изменения D, взятой по модулю, как видно из данных табл. 1, происходит в ряду Al, Cu, Ni.

Таблица 1

Значения безразмерных параметров (A, B, C, n, β , i) для уравнений $D = F(c.o.)$ в зависимости от вида металла

Параметр Металл	A	B	C	n	β	i
Al	572	8,75	1013	1	-0,319	2
Cu	2167	-885	$2,481 \cdot 10^{17}$	6	551	1
Ni	1684	-8009	1438	0	-243049	2

Анализируя табл. 3 с данными для образцов на основе алюминия, мы можем сделать вывод, что наиболее выраженные нелинейные свойства также проявляет наполнитель (Al/A+T), обеспечивающий наименьший показатель D в трибосистеме.

Из данных табл. 4 следует, что Ni-образцы обладают невысокой линейной компонентой, однако значение коэффициента β для них – максимально ($|\beta|$ больше $2 \cdot 10^5$), что вытекает из значений безразмерных параметров уравнения (3) и табл. 1.

Характер изменения D (эксп.) и отношение ($N/D(эксп.)$) в зависимости от программы модифицирования металла для Ni- образцов (табл. 4) существенно отличается от закономерностей, наблюдавшихся для Cu- или Al-наполнителей смазки (табл. 2, 3). Модифицирование никеля не дает уменьшения D трибосистемы, наибольшую нелинейную компоненту имеет образец Ni/T, которому отвечает максимальное D трибосистемы = 1700 (табл. 4).

Возможно, это связано с особенностями строения поверхностного слоя исходного карбонильного никеля. По данным работы В. Г. Сыркина, поверхность карбонильного никеля содержит хемосорбированные небольшие органические молекулы, в том числе карбоксильной природы, способные, по-видимому, взаимодействовать с компонентами смазочного масла И-20 и «удерживать» смазку в зоне трибологического контакта, оттягивая тем самым наступление режима «сухого трения».

Таблица 2

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M = Cu)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	D (расч)	с.о.*	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента N	Нелинейная компонента $ N_p $	$ N/D $ (эксп), отн. ед.	$ N_p/D $ (расч), отн. ед.	N/L, %
Cu/ГКЖ	580	568	0,180	2008	1428	1440	2,46	2,53	71,1
Cu/A	1300	1353	0,207	1984	684	631	0,53	0,46	34,5
Cu/T	1100	1075	0,210	1981	881	906	0,80	0,84	44,5
Cu/T/A	270	282	0,220	1972	1702	1690	6,30	5,99	86,3
Cu/(A+T)	1480	1451	0,221	1971	491	520	0,33	0,36	24,9

Таблица 3

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M = Al)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.*, %	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента N	$ N/D $ (эксп), отн. ед.
Al/T	780	32,1	853	73	0,09
Al/A	910	34,4	873	37	0,04
Al/(A+T)	300	36,2	889	589	1,96
Al	1690	39,4	917	773	0,46
Al/T/A	1000	50,3	1012	12	0,01

Таблица 4

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя (M=Ni)

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	с.о.	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента N	$ N/D $ (эксп), отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0,142	547	47	0,09
Ni/(A+T)	280	0,166	355	75	0,27
Ni/A	610	0,166	355	255	0,42
Ni/T	1700 (сухое трение)	0,169	330	1370	0,80
Ni	280	0,172	306	26	0,09

Нелинейность свойств в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя

Уравнение взаимосвязи $D = f(a)$ для смазки с наполнителя на основе меди, приведенное в п. 1.3 предыдущей главы, не позволяет, к сожалению, четко разделить и оценить линейную и нелинейную компоненты зависимости.

Предложено аппроксимирующее уравнение

$$D = A + B\sqrt{a} + C \exp[-(E(a - 0,026))^2],$$

описывающее немонотонную взаимосвязь интегрального показателя трения D смазки от адсорбции паров воды (a) на модифицированном медном порошке-наполнителе и отражающее тенденцию снижения D по мере усиления водоотталкивающих свойств наполнителя. В уравнении, приведенном в подписи к рис. 1, параметры A (-3142), B (26230), C (-766) и E (1380) представляют собой характеристические константы смазки, содержащей поверхностно-модифицированные наполнители на основе меди ПМ1. В зависимости от используемых веществ-модификаторов (табл. 1), отклонения D , найденного по уравнению, от $D_{л}$, полученного из линейной аппроксимации, составляют следующие значения: $Cu/ГКЖ - 248$, $Cu/A - 548$, $Cu/T - 17$, $Cu/T/A - 167$, $Cu/(A+T) - 149$ (ГКЖ – модификатор в виде гидрофобизирующей кренийорганической жидкости ГКЖ – 94, A – алкамон, T – триамон). Минимальное D (270) в смазке соответствует наполнителю $Cu/T/A$ (табл. 5), обеспечивающему средний уровень нелинейных эффектов, в зависимости $D = f(a)$.

Для наполнителя на основе меди в качестве линейной компоненты выбрана сублинейная зависимость $A + B\sqrt{a}$, которая на данном интервале значений a ведет себя как линейная (см. рис. 2). Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,999$.

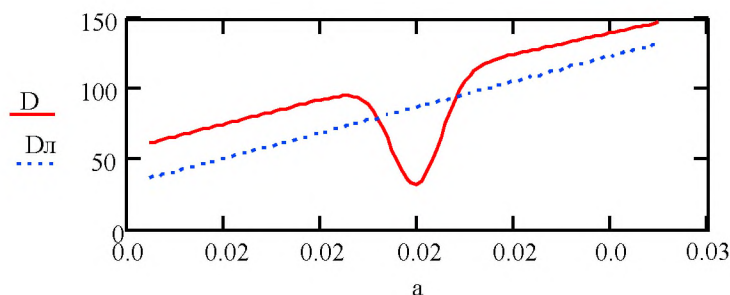


Рис. 1. Зависимость интегрального показателя трения D для трибосистемы, содержащей поверхностно-модифицированный порошок меди ПМ1 (0,5 масс. %). Криволинейная зависимость (сплошная линия) описывается уравнением $D = -3142 + 26230\sqrt{a} + 765,7 \exp(-(1380(a - 0,026))^2)$. Пунктиром показана линейная аппроксимация экспериментальных данных с $R=0,743$

В табл. 5 представлен анализ компонент зависимости $D = f(a)$ для медных образцов с использованием аппроксимирующего уравнения. Установлено, что у Cu -содержащих трибосистем нелинейная компонента дает значительный вклад только вблизи значения $a = 0,026$. Значение $N/D = 0,21$ отвечает трибосистеме, содержащей в смазке медь, обработанную триамоном (Cu/T). Анализ показывает, что максимально нелинейными свойствами обладает образец, последовательно обработанный триамоном и алкамоном, для которого интегральный показатель трения является наименьшим из представленных в табл. 5 образцов. Таким образом, можно отметить, что наиболее нелинейные свойства данного образца $Cu/T/A$ обеспечивают наименьшую силу трения и наибольший антифрикционный эффект.

Таким образом, выявлено, что зависимость D от адсорбции (a) паров воды на наполнителе может быть удовлетворительно описана не только на основе «гауссианы» и параболической (a^2) функции, но и суперпозицией «гауссианы» и функции на основе \sqrt{a} . В последнем случае удается более четко разделить сублинейную составляющую и нелинейную компоненту в зависимости $D = f(a)$.

Таблица 5

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности металла-наполнителя ($M = Cu$)

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D эксп	D расч	Сублин. комп. $L=A+Bx^{1/2}$	Нелин. комп. $ N $	$ N/D $ эксп, отн. ед.	$ N/L $, %
Cu/ГКЖ	0,0205	580	614	614	0,00	0,00	0,00
Cu/T/A	0,026	270	322	1087	765	2,84	70,41
Cu/T	0,0268	1100	926	1152	226	0,21	19,65
Cu/A	0,0299	1300	1394	1394	0,00	0,00	0,00
Cu/(A+T)	0,031	1480	1476	1476	0,00	0,00	0,00

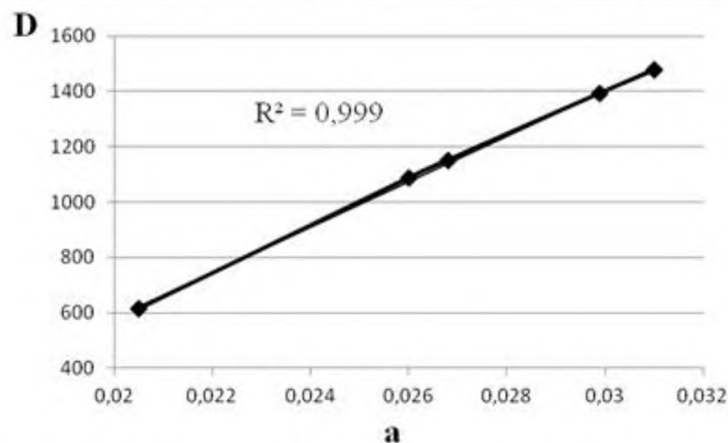


Рис. 2. График зависимости $A+B\sqrt{a}$ для Cu-наполнителя

Рис. 3 иллюстрирует (представление ведется в нормированных координатах по среднему значению параметра D и a) преобладание нелинейных эффектов для трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные наполнители на основе Ni (штрих-пунктирная кривая на рис. 3). Зависимость с максимумом для системы с Ni-содержащими наполнителями на рис. 3 построена на основе данных табл. 6.

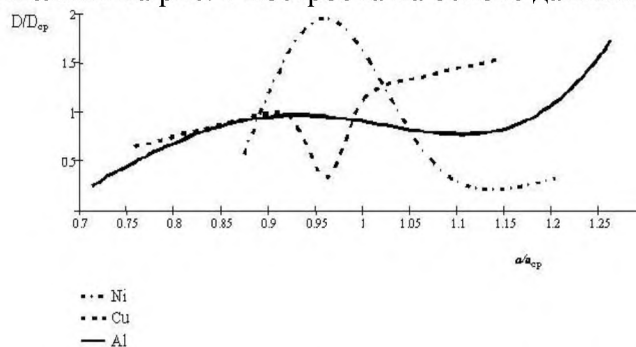


Рис. 3. Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D от a_{H_2O} для трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные порошки Al, Cu, Ni

Таблица 6

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты при описании свойства (D) трибосистемы в зависимости от программы модифицирования поверхности Ni -наполнителя

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	D (расч)	Линейная компонента L=A+Bx	a_{H_2O}	Нелинейная компонента N	$ N/D_{эксп} $, отн. ед.	$ N/D_{расч} $, отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	509	-596	0,0175	1105	2,21	2,17
Ni/(A+T)	280	596	-100	0,0212	697	2,49	1,17
Ni/A	610	596	-100	0,0212	697	1,14	1,17
Ni/T/A	-	1089	-194	0,0205	1283	-	1,18
Ni/T	1700 (сух.тр.)	1709	-382	0,0191	2091	1,23	1,22
Ni	280	293	288	0,0241	4	0,01	0,01

Представление зависимости в координатах D-1/a

При стандартном считывании графиков, изображенных на рис. 1, 3, слева – направо (по мере увеличения аргумента – а) проще и удобнее аппроксимировать зависимость D от гидрофильности наполнителя. Исходя из взглядов А. А. Абрамзона, для понимания механизма смазки полезнее анализировать взаимосвязь D от гидрофобности (водоотталкивающих свойств) наполнителя. Поэтому мы предложили строить зависимости D от 1/a и соответствующие аналитические выражения представлять в виде функциональной взаимосвязи $D = \phi(x)$, где $x = 1/a$. Из таких зависимостей (см. рис. 4) много проще анализировать влияние на D гидрофобизации поверхности наполнителя, возрастающей при изменении режима (программы) модифицирования металла. Чем больше величина 1/a в положительном направлении оси OX, тем ниже адсорбция паров воды и выше водоотталкивающие свойства металла-наполнителя.

Кривая зависимости $D = \phi(1/a)$ для смазки с медным наполнителем (рис. 4) с относительной погрешностью $E = 1,98\%$ может быть описана уравнением вида

$$D(x) = 3075 - 51,255x - 833,848 \cdot e^{-2(x-38,462)^2}$$

Коэффициент линейной корреляции $R_{лин}$ составляет 0,684 (см. пунктирную прямую).

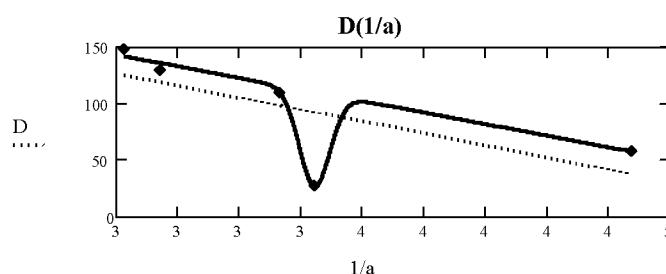


Рис. 4. Зависимость интегрального показателя трения D для смазки с модифицированным порошком-наполнителем на основе меди (ПМ1) от водоотталкивающих свойств, оцениваемых по величине 1/a, где а – адсорбция паров воды; ◆ – опытные данные, / – расчетная кривая

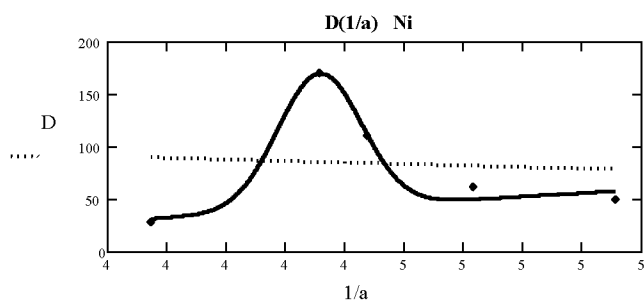


Рис. 5. Зависимость интегрального показателя трения D для смазки с модифицированным порошком-наполнителем на основе никеля (ПНК) от водоотталкивающих свойств, оцениваемых по величине $1/a$, где a – адсорбция паров воды ($\rho/\rho_0 = 0,97$, $20\text{ }^\circ\text{C}$); \blacklozenge – опытные данные, — – расчетная кривая

Зависимость $D = \Phi(1/a)$ для смазки с Ni-наполнителями (рис. 5) описывается уравнением ($R_{\text{лин}} = 0,077$):

$$D(x) = -386,825 + 16,85x + 1288 \cdot e^{-0,25(x-47,17)^2}$$

Зависимость $D = \phi(1/a)$ для смазки с Al-наполнителями передается уравнением ($R_{\text{лин}} = 0,75$; $E = 2,43\%$):

$$D(x) = 4,497x - 5,904 \cdot 10^{-3} x^2 + 655,31 \cdot e^{-0,03(x-434,8)^2}$$

Результаты расчета N- и L-компонент в зависимости приведены в табл. 7 – 9.

Анализ приведенного материала ясно показывает, что в зависимости интегрального показателя трения D от водоотталкивающих свойств ($\sim 1/a$) модифицированного металла наибольшей нелинейностью обладает зависимость в случае наполнителя на основе никеля.

Формулы для описания зависимостей $D = F(c.o.)$, $D = f(a)$ и $D = \phi(1/a)$ предложены впервые. Они позволяют, в частности, оценивать антифрикционные свойства трибосистемы по реакционной способности наполнителя в режиме граничного трения при прочих равных условиях (одна и та же трибологическая пара, одинаковые нагрузочные давления, вещество и вязкость масла). Следовало бы ожидать симбатной (в первом приближении – линейной) взаимосвязи между D и с.о. при окислении наполнителя. Чем больше окисляются компоненты смазки, тем гидрофильнее становятся трущиеся поверхности, что по А. А. Абрамзону, должно проводить к снижению антифрикционного эффекта (к росту D).

Таблица 7

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D = \phi(x)$ для Ni-содержащих трибосистем

Вид порошка-наполнителя	D (эксп)	a	1/a	Линейная компонента $L = A + Bx$	Нелинейная компонента N	N/L , отн. ед.
Ni/ГКЖ	500	0,0175	57,14	576	-76	0,13
Ni/(A+T)	280	0,0212	47,16	407	-128	0,31
Ni/A	610	0,0212	47,16	407	203	0,49
Ni/T/A	1108 теор.	0,0205	48,78	435	673	1,55
Ni/T	1700	0,0191	52,35	495	1205	2,43
Ni	280	0,0241	41,49	312	-32	0,10

Таблица 8

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D = f(x)$ для Cu-содержащих трибосистем

Вид порошка наполнителя	D (эксп)	D (расч)	a	1/a	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N_p $	N/L, %
Cu/ГКЖ	580	574	0,0205	48,78	574	$2 \cdot 10^{-90}$	~0
Cu/A	1300	1360	0,0299	33,44	1360	$1 \cdot 10^{-19}$	~0
Cu/T	1100	1102	0,0268	37,31	1162	59	5,0
Cu/T/A	270	269	0,0260	38,46	1103	833	75,5
Cu	–	1923	0,0445	22,47	1923	$6 \cdot 10^{-220}$	~0
Cu/(A+T)	1480	1421	0,0310	32,25	1421	$3 \cdot 10^{-31}$	~0

Таблица 9

Соотношение нелинейной (N) и линейной (L) компоненты в зависимости $D = f(x)$ для Al-содержащих трибосистем

Вид порошка-наполнителя	D (эксп.)	D (расч.)	a	1/a	Линейная компонента $L=A+Bx$	Нелинейная компонента $ N $ (расчетная)	N/L , отн. ед.
Al/T	780	868	0,0017	588,24	2910	2042	0,70
Al/A	910	1030	0,0022	454,55	2249	1219	0,54
Al/(A+T)	300	314	0,0013	769,23	3805	3491	0,92
Al	1690	381	0,0023	434,78	2151	1770	0,83
Al/T/A	1000	788	0,0016	625,00	3092	2304	0,75

Реальные нелинейные зависимости $D = F(c.o.)$ (см. данные табл. 2 – 4) и предложенные уравнения отражают, очевидно, специфику действия металлических порошков-наполнителей, содержащих на поверхности нанопленки нанесенных азотсодержащих катионных ПАВ на основе ЧСА. Возрастание нелинейности свойств трибосистем нельзя объяснить увеличением дисперсности (удельной поверхности) модифицированного металла-наполнителя. Необходим учет строения и свойств поверхностного слоя металла. Более того, усиление нелинейности зависимостей $D = F(c.o.)$ и $D = f(a)$, если сравнивать между собой серии аналогично обработанных образцов на основе разных металлов, не является благоприятным для достижения лучших антифрикционных свойств смазки.

Опытным путем выяснилось, что в условиях граничного трения наполнители вида Cu/T/A, Ni/(A + T) и Al/(A + T), полученные обработкой в парах триамина и алкамона, способны в разы снижать значения D в трибосистеме до уровня 270 – 300 (табл. 7 – 9).

Общая тенденция, которая соблюдается для всех модифицированных металлических присадок на основе Al, Ni, Cu состоит в следующем. Для достижения минимальных D (наименьшей силы трения) в трибологической паре со смазкой благоприятно сочетание хороших водоотталкивающих свойств и невысокой реакционной способности присадки. Наглядной иллюстрацией этого служат свойства присадок Ni/(A+T) и Cu/T/A в табл. 2 – 9. Реакционная способность названных присадок, как видно из указанных таблиц, либо имеет достаточно низкий уровень (Ni/(A + T)) (табл. 4), либо не превышает средний уровень этого свойства в серии образцов, модифицированных в ЧСА, на основе соответствующего металла (см. образец Cu/T/A в табл. 2).

Трибосистемы, содержащие в смазке порошки Ni/(A + T) и Cu/T/A, которые обеспечивают минимальное значение D (силы трения в системе), являются наглядной иллюстрацией существования синергетического эффекта по параметру D. Значения D,

которые обеспечиваются при обработке металла-наполнителя только одним видом модификатора (Т или А), в разы выше, чем при обработке обоими модификаторами (табл. 5, 6). Синергетический эффект налицо, поскольку действие на антифрикционные свойства смеси компонентов (А+Т) в 2 – 3 раза превосходит действие каждого из компонентов в отдельности.

В условиях граничной смазки, при которых получены опытные данные по D, возрастает роль твердых поверхностей материалов, составляющих пару трения. Из-за высоких нагрузочных давлений (в среднем, выше 40 МПа) жидкое масло выдавливается из зоны контакта и трение в системе в значительной мере определяется характеристиками и антифрикционными свойствами поверхности оставшегося модифицированного металла-наполнителя. По современным представлениям, для достижения максимального антифрикционного эффекта твердой поверхности, обработанной поверхностно-активными веществами (ПАВ), необходимо сочетание высокой гидрофобности этой поверхности и, что приоритетно, хорошей адгезии нанесенной пленки ПАВ к исходной поверхности. Поэтому обработка металла-наполнителя только одним алкамоном, содержащим в своей структуре крупные (C₁₀ – C₁₈) органические радикалы, которые обладают сильными гидрофобными свойствами, не является оптимальным для снижения D (см. табл. 7 – 9). Минимальное D (максимальный антифрикционный эффект) при использовании медного наполнителя, обладающего наиболее «чистой» по углероду поверхностью исходного металла, достигается на образце вида Cu/Т/А. Атом азота в составе молекул триамона [(НОС₂Н₄)₃Н⁺СН₃][СН₃SO₃⁻], который первым наносится на медь в виде Т-подслоя и содержит небольшие органические радикалы (С₁ – С₂), стерически хорошо доступен для химического взаимодействия с металлической поверхностью за счет образования донорно-акцепторной связи с передачей электронов по схеме N→M. При последующем нанесении алкамона, по нашим представлениям, подтверждаемым методом РФЭ-спектроскопии (см. рис. 6), происходит усиление взаимодействия бислоемной Т/А-пленки с металлом (увеличение адгезии) благодаря структурному соответствию молекул Т и А, являющихся четвертичными соединениями аммония.

При аналогичной последовательной обработке алюминия и никеля в парах Т и А обеспечение хорошей адгезии пленки Т/А к металлу, по-видимому, затруднено, поскольку его исходная поверхность содержит органические примеси. Используемый Al-порошок (марка ПАП-2) имеет стеариновую нанопленку на поверхности, наносимую в заводских условиях при изготовлении порошка.

Наполнитель:	М/Т	М/Т/А	М/А
	$a_{H_2O} = 0,0268$	$a_{H_2O} = 0,0260$	$a_{H_2O} = 0,0299$
EDX (6кВ):	[N] = 0,35ат.%	[N] = 0,71ат.%	[N] = 0,21ат.%
	$F_{Tp1} \sim D_1 = 1100$	$F_{Tp2} \sim D_2 = 270$	$F_{Tp3} \sim D_3 = 1300$
РФЭС:	$E_{св} (N1S) = 402,5эВ$	$E_{св} (N1S) = 404,2эВ$	$E_{св} (N1S) = 402,1эВ$
	$E_{св} (Cu2p) = 933,2эВ$	$E_{св} (Cu2p) = 932,8эВ$	$E_{св} (Cu2p) = 933,5эВ$

N→M – схема смещения электронной плотности

Рис. 6. Схемы ориентации молекул ПАВ на поверхности металла (M = Cu) и их взаимосвязь с измеренными трибохимическими характеристиками гетерогенной системы (смазки);

● – молекула триамона; ● – молекула алкамона; |, | – соответствующие органические радикалы; ● – низкомолекулярный (полярный) анион (F_{тр} – сила трения)

	$Ni/(A+T) \leq Ni < Ni/TKKJ < Ni/A < Ni/T/A < Ni/T$	↑	Усиление
N/L	0,31 0,10 0,13 0,49 1,55 2,43		нелинейной
	$Cu/T/A < Cu/TKKJ < Cu/T < Cu/A < Cu/(A+T) < Cu$		зависимости
N/L	0,76 ~0 0,051 ~0 ~0 ~0		$D = \phi(1/a)$
	$Al/(A+T) < Al < Al/T/A < Al/T < Al/A$		
N/L	0,92 0,83 0,75 0,70 0,54		
	← Уменьшение D		

$D \sim F_{mp}$.

Рис. 7. Ряды усиления антифрикционного эффекта (снижения D) в трибосистемах, содержащих разные металлы, в зависимости от вклада нелинейных эффектов в зависимость $D = \phi(1/a)$

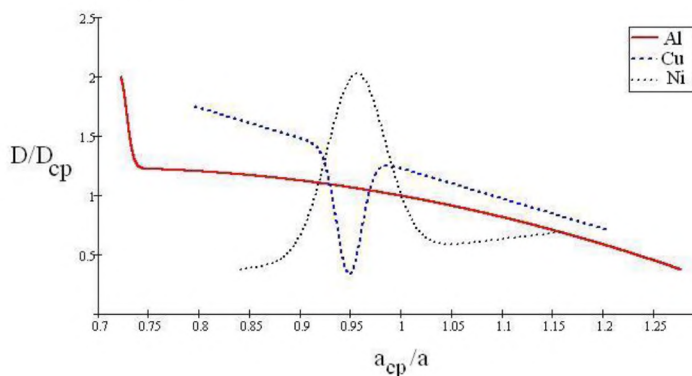


Рис. 8. Зависимость в нормированных координатах интегрального показателя трения D для смазки с модифицированными порошками-наполнителями на основе Al, Cu, Ni

На рис. 7 приведены ряды усиления антифрикционного эффекта в трибосистемах, содержащих Ni, Cu, Al, в зависимости от отношения $|N/L|$. Выводы по этим рядам сделаны в Заключение, в конце книги. Из рис. 8 вытекает факт аномального поведения D : оно увеличивается с ростом гидрофобности Ni-наполнителя (слева от максимума соответствующей зависимости), что противоречит представлениям А. А. Абрамзона.

Выбранный для опытов порошок карбонильного никеля также характеризуется повышенными гидрофобностью (табл. 6) и содержанием углеродсодержащих молекул (8,46 ат. % C) в поверхностном слое по сравнению с исходной медью (4,71 ат. % C).

Для модифицируемых Ni-порошков с металлической поверхностью, экранированной органофильными молекулами, которые препятствуют формированию гетероатомных связей металл-азот при взаимодействии порошков с модификаторами, смесевая обработка в парах (A + T) является предпочтительной для стабилизации двухкомпонентной T-A-пленки на твердой поверхности наполнителя. Такая обработка обеспечивает, как видно из данных табл. 6, 9, гидрофобизацию порошков вида Ni/(A + T) и Al/(A + T) по сравнению с исходными металлическими порошками, неплохие защитные свойства нанесенной пленки ПАВ при окислении образцов и минимальные значения D для смазки с модифицированными наполнителями, т. е. антифрикционный эффект.

Максимумы D в Cu-содержащих трибосистемах (1300 и 1480 в табл. 5) наблюдаются при введении наполнителей вида Cu/A и Cu/(A + T) соответственно (химический состав образцов на основе Cu приведен в табл. 10). Минимальный

антифрикционный эффект для смазок с названными наполнителями можно связать, вероятно, со сложностями стабилизации молекул алкамона (с C₁₀ – C₁₈- радикалами) за счет образования прочных гетероатомных связей металл-азот на поверхности металла из-за стерических факторов. Полагается, что при смешивании порошка меди алкамон вытесняет низкомолекулярный триамон с металлической поверхности. Как следствие плохой адгезии ПАВ к металлу, наблюдаются повышение гидрофильности (см. табл. 5) порошков Cu/A и Cu/(A + T) и максимальные D соответствующих трибосистем со смазкой.

Интересно аномальное увеличение гидрофильности порошка карбонильного железа (P-10), обработанного смесью (A + T), по сравнению с другими модифицированными порошками и исходным Fe-порошком.

Выяснилось, что образец Fe/(A + T) за 47 ч набирает влагу с 0,5 % до 3,3 – 3,4 % (по массе) практически по линейному закону. Масса поглощенной влаги в 20 – 70 раз превосходит соответствующие показатели других образцов из табл. 11, что нехарактерно для аналогичных Ni- и Cu- образцов (табл. 5, 6). Необычная гидрофилизация порошка Fe/(A + T) связывается со спецификой хемосорбции препаратов А и Т на поверхности исходного железа, полученного карбонильным методом.

Это железо, в отличие от карбонильного никеля, насыщено металлокарбидными структурами. Надо отметить, что систематическому исследованию Fe-порошков из табл. 11 в составе смазки помешали не только невысокая эффективность модифицирования и гидрофобизации поверхности металла, но и достаточная твердость частиц (из-за присутствия карбида), что затрудняло диспергирование частиц Fe-порошка до размера менее 3 мкм.

Таблица 10

Новые данные об изменении состава поверхностного слоя и структуре металла (ПМ1) после хемосорбции ЧСА, полученные методом EDX-спектроскопии (режим 6 кВ)

Образец	Содержание элементов, ат. %					Уд. поверхность м ² /г
	М	О	С	N	S	
Cu _{исх.}	91,6	3,1	4,7	–	–	0,34
Cu/T/A	90,1	3,1	6,3	0,7	0,8	0,36
Cu/(A+T)	87,4	3,9	7,3	0,8	0,7	0,36
Cu/T	90,3	3,7	5,0	0,4	0,4	0,32
Cu/A	89,8	3,7	5,8	0,2	0,3	0,35

Таблица 11

Относительное изменение массы образцов на основе карбонильного железа (Fe) после 50 ч выдержки над парами воды (p/p₀ = 0,98; t = 20±2 °C)

Образец	Fe/(A+T)	Fe/ГКЖ	Fe/A	Fe/T	Fe	Fe/T/A
Δm/m, %	3,280	0,144	0,096	0,078	0,058	0,048

Поверхность карбонильного железа, в отличие от поверхности ПАП-2, не содержит длинноцепочных органических фрагментов. Наличие таких фрагментов маловероятно, поскольку выделение металла при термоллизе карбониллов происходит из относительно небольших молекул Fe(CO)₅. Исходя из этого, не следует ожидать ковалентного взаимодействия молекул алкамона (с C₁₀ – C₁₈-радикалами), вытесняющих при смешивании более мелкие молекулы триамона (с C₁ – C₂-радикалами), с поверхностью карбонильного железа и длительного удерживания гидрофобного алкамона на металле. Что касается молекул триамона, из-за насыщенности поверхности металла железоккарбидными структурами, по-видимому,

образование прочных адсорбционных связей $N \rightarrow Fe$ по всей поверхности затруднено, но остается возможность фиксации молекул триамина за счет несильного взаимодействия его C_2H_4OH - и CH_3 -радикалов на поверхностном углероде карбонильного железа. В этом случае, как нетрудно убедиться, молекулы триамина поворачиваются наружу своими полярными $CH_3SO_4^-$ – группами, которые обладают уже достаточно большим силовым полем (низкими антифрикционными свойствами и легко поглощают влагу из окружающей среды (табл. 11)).

На завершающем этапе выполнения работы появилась возможность (после ремонта и повторной сертификации прибора АРП-11) измерить значения D для смазки с наполнителями Ni/T/A и Cu (исходной медью ПМ-1), чтобы сравнить эти значения с величинами D , рассчитанными по предложенным уравнениям. По уравнению $D(a)$ для наполнителя Ni/T/A получилось, что $D = 1070$. По уравнению $D(c.o.) - D = 1080$; в опыте – 1100 ± 30 . Для второго наполнителя (Cu) получилось: расчетное $D = 1620$; в опыте – $D = 1580 \pm 50$.

Разнонаправленность рядов усиления нелинейных эффектов для зависимостей $c.o. = \Phi(a)$ (от Ni- к Al-образцам, см. гл. 1) и $D = f(a)$, $D = F(c.o.)$ (от Al- к Ni-образцам), по данным табл. 2 – 6, объясняется превалированием влияния кривизны твердой поверхности на реакционную способность и, соответственно, – влияния стабильности системы (адгезии компонентов) на антифрикционные свойства.

С помощью программного пакета MathCad аппроксимация функции, описывающей опытные зависимости, проводилась в виде линейной комбинации функций φ_1 , φ_2 , φ_3 по формуле $f(x) = k_1\varphi_1 + k_2\varphi_2 + k_3\varphi_3$, где k_1 , k_2 , k_3 – вычисленные коэффициенты. Кривые зависимостей, матрицы соответствующих функций и коэффициентов, а также примеры расчетов относительной погрешности аппроксимации (Δ), примеры расчета коэффициентов линейной корреляции (Excel) приведены в Приложении к книге.

При обсуждении материалов работы на разных уровнях часто звучал вопрос: «Нельзя ли еще точнее описать зависимости полиномом?». Общий ответ – можно. Но имеет смысл описывать опытные зависимости с такой точностью (погрешностью), которая не превышает точность (погрешность) измерений свойств инструментальными методами (в нашем случае, - это порядка нескольких процентов). Кроме того, имеет смысл описывать эксперимент функциями, которые позволяют достаточно ясно представить физико-химический смысл описания (модели). В предложенных нами аналитических выражениях, например при описании взаимосвязи $D = F(c.o.)$, удастся «почувствовать» разницу между реальными свойствами наноструктурированных систем и теми моделями линейной взаимосвязи, которые ранее приписывались твердым веществам с более примитивной структурной организацией (к примеру, с плоской поверхностью).

Использованные методики и программы поверхностного модифицирования металлов, которые разработаны нашим научным коллективом, позволяют регулировать реакционную способность металла в широком диапазоне. В частности, достаточно химически инертными являются полученные металлические порошки Ni/ГКЖ (табл. 4), Cu/ГКЖ (табл. 2). Поэтому рассматриваемая в работе идеология формирования поверхностно-модифицированных металлов и их стабилизации, конкретные данные табл. 2 – 9 и найденные количественные соотношения между реакционной способностью при окислении металла и адсорбцией воды полезны для решения задачи пассивации металлических поверхностей. Наряду с предложенным ранее твердотельным гидридным синтезом металлов, это имеет теоретическое значение и практическую ценность с точки зрения увеличения временного ресурса работы и стабильности свойств функциональных материалов, содержащих активные металлы в дисперсном и компактном состояниях.

Для ускорения и визуализации процедур контроля и измерения антифрикционных характеристик трибосистем разработан программный комплекс в среде LabView, который позволил сформировать базу экспериментальных значений силы и коэффициента трения при различных нагрузках для системы металл – смазка, а также результатов их обработки, в т. ч. данных о вкладе линейной и нелинейной компонент в зависимости трибосвойств от адсорбционно-химических характеристик присадки. Программный комплекс защищен гос. свидетельством Роспатента № 2017612194.

Учебно-методические материалы (семинарские занятия)

Дисциплина (модуль)

«Наслаивание разноразмерных молекул веществ на дисперсных и компактных металлах. Свойства и применение наноструктурированных материалов»

Темы для подготовки к семинарским занятиям.

1. Приборы для анализа состава и строения наноструктур;
2. Наноструктурированные защитные покрытия для металлоконструкций, функционирующих в соляных рудниках;
3. Нанотехнологии для снижения трения и износа оборудования горно-химической отрасли;
4. Трибологические стенды для испытаний смазок с наноприсадками;
5. Практическое применение и демонстрация работы комплекса с подключением к машине трения.

Материалы для самостоятельной подготовки к семинарскому занятию.

1. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян [и др.]. – М. : Изд. Дом Магистр-Пресс, 2008. – 208 с.
2. Корсаков В. Г., Сырков А. Г., Велютин Л. П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб. : РТП ИК «Синтез» - СПбГТИ (ТУ), 2002. – 64 с.
3. Сырков А. Г., Томаев В. В. Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. – 140 с.
4. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М. : Мир, 1979. – 271 с.
5. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М. : Химия, 1990. – 390 с.
6. Максимов А. И. Введение в нелинейную физическую химию. Иваново : Изд. Ивановского химико-технологического университета, 2010. – 174 с.
7. Лебедев К. А., Приседский В. В., Виноградов В. М. Особенности кинетики и строения реакционной зоны при высокотемпературном окислении меди. Донецк: Дон НТУ, 2004. – 36 с.
8. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно - наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 150–154.
9. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г., Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов, СПб. : СПбГУ, 2011. – 72 с.
10. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с

11. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Виноградова А. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 179–183.

12. Сырков А. Г. Закономерности образования и структурно-химические особенности металлических продуктов гидридного синтеза // ЖОХ. 1994. – Т.64. – № 1. – С. 43–50.

13. Виноградова А. А. Метод контроля антифрикционных характеристик триботехнических материалов, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок металла, с учетом нелинейных эффектов // Дисс. ... к.т.н. СПб : СПГУ, 2017. – 110 с.

Учебно-методические материалы (самостоятельная подготовка)

Дисциплина (модуль)

«Итоговая аттестация»

Самостоятельная подготовка к итоговой аттестации по учебно-методическим источникам литературы, а также по лекционным материалам курса:

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 164 с.

2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: Наука-Физматлит, 2007. – 416 с.

3. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

4. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. – 336 с.

5. Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабрев В.А., Марголин В.И. Основы нанотехнологии: Учебник, М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2014. – 397 с. гриф УМО

6. Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф., Ибрагимов И.М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240 с.

7. Корсаков В.Г., Сырков А.Г., Велютин Л.П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб.: РТП ИК «Синтез» (СПбГТИ (ТУ)), 2002. – 64 с.

8. Сырков А.Г., Бажин В.Ю., Мустафаев А.С. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты. – СПб: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. – 244 с.

9. Мустафаев А.С. Композиционные материалы для систем плазменной энергетики нового поколения / Р.С. Смердов, А.С. Мустафаев, Ю.М. Спивак, А.Ю. Грабовский, В.А. Мошников // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.152-155.

10. Мустафаев А.С., Грабовский А.Ю. Дистанционная диагностика неравновесной плазмы // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. 2019. Т.1. №10. С.156-160.

11. Mustafaev A.S. Porous Silicon And Graphene-Based Nanostructures For Novel Solar Energy Systems / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Y.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Journal of Physics: Conference Series. 2018. P. 012038.

12. Mustafaev A.S.U. Composite Nanostructured Materials For Plasma Energetic Sysytem / R.S. Smerdov, A.S. Mustafaev, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov // Smart Nanocomposite's Letters. USA. 2018. P. 107-113.

13. Сигов А.С. Основы конструирования и технологии производства радиоэлектронных средств. Ионно-плазменные технологии.: учебное пособие / А.С. Сигов, В.И. Иванов, П.А. Лучников, А.П. Суржиков. – М.: Издательство «Юрайт», 2018. – 270 с.

14. Александрова О. А., Мошников В. А. Физика и химия материалов оптоэлектроники и наноэлектроники. СПб. : СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2007. – 68 с.
15. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные явления в поликристаллических полупроводниковых сенсорах. СПб. : Изд. СПбГЭТУ ЛЭТИ, 1998. – 56 с.
16. Баранова Н. В. Адсорбционное модифицирование металлизированных материалов / В. М. Кареев, С. А. Темникова, Л. И. Ворончихина // Цветные металлы. – 2005. – № 9. – С. 50–54.
17. Парфин Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М. : Мир, 1986. – 488 с.
18. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с.
19. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. М. : Физматлит, 2003. – 592 с.
20. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГУ, 1996. – 256 с.
21. Сырков А. Г. Поверхностные реакции химической металлизации гидрид- и гидроксилкремнеземистых веществ с участием хлоридов элементов ($\text{Э} = \text{Fe}, \text{W}, \text{Al}$) и водорода // Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Ленинград: ЛГУ, 1984. – 16 с.
22. Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб : Изд. УНЦХ СПбГУ, 2008. – 219 с.
23. Рожкова Н. Н. Влияние модифицирования ПАВ дисперсных шунгитов на физико-механические свойства наполненных ими полимерных композиционных материалов // Дисс... к.т.н. Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 1991. – 154 с.
24. Сырков А.Г. Нанотехнология и наноматериалы для минерально-сырьевого комплекса. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 130 с.
25. Сизяков В. М., Бажин В. Ю. Технологические и методологические основы получения алюминия на мощных электролизерах. СПб: Санкт-Петербургский государственный горный университет, 2011. – 130 с.
26. Фиалков А. С. Углерод межслоевые соединения и композиты на его основе. М. : Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
27. Полях О. А., Руднева В. В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. – т. 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г. В. Галевский – М. : Флинта : Наука, 2007.
28. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян [и др.]. – М. : Изд. Дом Магистр-Пресс, 2008. – 208 с.
29. Корсаков В. Г., Сырков А. Г., Велютин Л. П. Физика и химия – в нанотехнологиях. СПб. : РТП ИК «Синтез» - СПбГТИ (ТУ), 2002. – 64 с.
30. Сырков А. Г., Томаев В. В. Нелинейность свойств наноструктурированных гетерогенных материалов. Saarbrücken: – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2014. – 140 с.
31. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М. : Мир, 1979. – 271 с.
32. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М. : Химия, 1990. – 390 с.
33. Максимов А. И. Введение в нелинейную физическую химию. Иваново : Изд. Ивановского химико-технологического университета, 2010. – 174 с.

34. Лебедев К. А., Приседский В. В., Виноградов В. М. Особенности кинетики и строения реакционной зоны при высокотемпературном окислении меди. Донецк: Дон НТУ, 2004. – 36 с.
35. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Назарова Е. А. Влияние гидрофобности и реакционной способности поверхностно - наноструктурированных металлов-наполнителей на трибологические характеристики смазки // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 150–154.
36. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г., Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов, СПб. : СПбГУ, 2011. – 72 с.
37. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. – 393 с
38. Сырков А. Г., Тарабан В. В., Виноградова А. А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 179–183.
39. Сырков А. Г. Закономерности образования и структурно-химические особенности металлических продуктов гидридного синтеза // ЖОХ. 1994. – Т.64. – № 1. – С. 43–50.
40. Виноградова А. А. Метод контроля антифрикционных характеристик триботехнических материалов, содержащих низкоразмерные модификаторы присадок металла, с учетом нелинейных эффектов // Дисс. ... к.т.н. СПб : СПбГУ, 2017. – 110 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПО ОСВОЕНИЮ ПРОГРАММЫ

Процесс изучения материала программы предусматривает активное использование современных инновационных образовательных технологий. Формы обучения: индивидуальные и групповые. Методы обучения:

- работа с преподавателем, - работа в коллективе обучающихся,
- самостоятельная работа.

При освоении дисциплины используются следующие виды активной и интерактивной форм обучения для достижения запланированных результатов обучения и формирования компетенций:

- совместное погружение в проблемное поле;
- обсуждение сложных вопросов и проблем;
- работа в малых группах; - разборы конкретных ситуаций и т.д. Процесс освоения дисциплины предусматривает следующие работы:

1. Контактная работа (аудиторная работа: лекционные и практические занятия);
2. Самостоятельная работа;
3. Контрольные мероприятия (промежуточные и итоговые аттестации).

Методические указания для обучающихся по лекционным занятиям по модулю

Лекция является наиболее экономичным способом передачи учебной информации, т.к. при этом обширный материал излагается концентрированно, в логически выдержанной форме, с учетом характера профессиональной деятельности обучаемых. Лекция закладывает основы научных знаний в обобщенной форме. На лекционных занятиях преподаватель:

- знакомит обучающихся с общей методикой работы над курсом;
- дает характеристику учебников и учебных пособий, знакомит слушателей с обязательным списком литературы;
- рассказывает о требованиях к промежуточной аттестации;
- рассматривает основные теоретические положения курса;
- разъясняет вопросы, которые возникли у обучающихся в процессе изучения курса. Лекционное занятие преследует 5 основных дидактических целей:
- информационную (сообщение новых знаний);
- развивающую (систематизация и обобщение накопленных знаний);
- воспитывающую (формирование взглядов, убеждений, мировоззрения);
- стимулирующую (развитие познавательных и профессиональных интересов);
- координирующую с другими видами занятий.

В процессе прослушивания лекций очень важно умение обучающихся конспектировать наиболее значимые моменты теоретического материала. Конспект помогает внимательнее слушать, лучше запоминать в процессе записи, обеспечивает наличие опорных материалов при подготовке к лабораторным занятиям и промежуточной аттестации. В этой же тетради следует записывать неясные вопросы, требующие уточнения на занятии. Рекомендуется в тетради отвести место для словаря, куда в алфавитном порядке вписываются специальные термины и пояснения к ним.

Методические указания для обучающихся по практическим занятиям по модулю

Практическое занятие – форма систематических учебных занятий, с помощью которых обучающиеся изучают тот или иной раздел определенной научной дисциплины, входящей в состав учебного плана.

Для того чтобы практические занятия приносили максимальную пользу, необходимо помнить, что упражнение и решение заданий проводятся по вычитанному на лекциях материалу и связаны, как правило, с детальным разбором отдельных вопросов лекционного курса. Следует подчеркнуть, что только после усвоения лекционного материала с определенной точки зрения (а именно с той, с которой он излагается на лекциях) он будет закрепляться на практических занятиях как в результате обсуждения и анализа лекционного материала, так и с помощью решения проблемных ситуаций, задач. При этих условиях обучающийся не только хорошо усвоит материал, но и научится применять его на практике, а также получит дополнительный стимул (и это очень важно) для активной проработки лекции.

При самостоятельном решении заданий нужно обосновывать каждый этап решения, исходя из теоретических положений курса. Если обучающийся видит несколько путей решения проблемы, то нужно сравнить их и выбрать самый рациональный. Полезно до начала вычислений составить краткий план решения проблемы. Решение проблемных заданий или примеров следует излагать подробно, вычисления располагать в строгом порядке, отделяя вспомогательные вычисления от основных. Решения при необходимости нужно сопровождать комментариями, схемами, чертежами и рисунками.

Следует помнить, что решение каждого учебного задания должно доводиться до окончательного логического ответа, которого требует условие, и по возможности с выводом. Полученный ответ следует проверить способами, вытекающими из существа данного задания. Полезно также (если возможно) решать несколькими способами и сравнить полученные результаты. Решение заданий данного типа нужно продолжать до приобретения твердых навыков в их решении.

При подготовке к практическим занятиям следует использовать основную

литературу из представленного списка, а также руководствоваться приведенными указаниями и рекомендациями. Для наиболее глубокого освоения дисциплины рекомендуется изучать литературу, обозначенную как «дополнительная» в представленном списке. На практических занятиях приветствуется активное участие в обсуждении конкретных ситуаций, способность на основе полученных знаний находить наиболее эффективные решения поставленных проблем, уметь находить полезный дополнительный материал по тематике занятий.

Обучающемуся рекомендуется следующая схема подготовки к занятию:

1. Проработать конспект лекций;
2. Прочитать основную и дополнительную литературу, рекомендованную по изучаемому разделу;
3. Ответить на вопросы плана семинарского занятия;
4. Выполнить домашнее задание;
5. Проработать тестовые задания и задачи;
6. При затруднениях сформулировать вопросы к преподавателю.

В процессе подготовки изучают рекомендованные преподавателем источники литературы, а также самостоятельно осуществляют поиск релевантной информации.

Методические указания для обучающихся по самостоятельной работе по дисциплине (модулю)

Достижение целей эффективной подготовки обучающихся и развитие профессиональных компетенций невозможно без их целеустремленной самостоятельной работы. Самостоятельная работа обучающихся является составной частью учебной работы и имеет целью закрепление и углубление полученных знаний и навыков, поиск и приобретение новых знаний, в том числе с использованием автоматизированных обучающих систем, а также выполнение учебных заданий, подготовку к предстоящим занятиям, текущему контролю и промежуточной аттестации.

Основная цель данного вида занятий состоит в обучении методам самостоятельной работы с учебным материалом, нормативноправовыми актами, научной литературой, с ситуационными задачами, развитие способности самостоятельно повышать уровень профессиональных знаний, реализуя специальные средства и методы получения нового знания, и использовать приобретенные знания и умения в практической деятельности. Состав самостоятельной работы:

1. Подготовка к лекционным и практическим занятиям:
 - чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы и т.д.);
 - составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста и т.д.;
 - работа с конспектом;
 - подготовка вопросов для самостоятельного изучения
2. Подготовка к лабораторным занятиям:
 - работа со справочниками и др. литературой;
 - формирование отчета о выполнении лабораторного занятия;
 - подготовка мультимедиа презентации и докладов к выступлению по результатам лабораторного занятия;
3. Подготовка к мастер-классам:
 - обучающиеся должны ознакомиться с анонсом мероприятия, предусмотренных программой мастер-класса;
 - необходимо предварительно ознакомиться со структурой предприятия, на базе которого будет проводиться мастер-класс, основными направлениями, которыми

занимается предприятие или компания.

4. Подготовка к промежуточной и итоговой аттестациям:

- повторение всего учебного материала модуля

- аналитическая обработка текста; периодического, продолжающегося издания или сборника как составная часть его основного текста.

Методические указания для обучающихся по промежуточной и итоговой аттестации по дисциплине (модулю)

В период подготовки к промежуточной и итоговой аттестации обучающихся вновь обращаются к пройденному учебному материалу. При этом они не только закрепляют полученные знания, но и получают новые. Подготовка обучающегося к аттестации включает в себя три этапа:

- самостоятельная работа в течение курса;

- непосредственная подготовка в дни, предшествующие промежуточной и итоговой аттестации по темам курса;

- подготовка к ответу на вопросы.

Подготовка к аттестации осуществляется на основании списка вопросов по изучаемому курсу, конспектов лекций, учебников и учебных пособий, научных статей, информации среды интернет. Литература для подготовки к промежуточной аттестации рекомендуется преподавателем. Для полноты учебной информации и ее сравнения лучше использовать не менее двух источников. Обучающийся вправе сам придерживаться любой из представленных в литературе точек зрения по спорной проблеме (в том числе отличной от преподавателя), но при условии достаточной научной аргументации.

Основным источником подготовки к промежуточной и итоговой аттестации является конспект лекций, где учебный материал дается в систематизированном виде, основные положения его детализируются, подкрепляются современными фактами и информацией, которые в силу новизны не вошли в опубликованные печатные источники. В ходе подготовки к аттестации обучающимся необходимо обращать внимание не только на уровень запоминания, но и на степень понимания излагаемых проблем. Для подготовки к аттестации преподаватель проводит консультацию по возникающим вопросам. Промежуточная аттестация проводится по вопросам, охватывающим весь пройденный материал. По окончании ответа преподаватель может задать обучающемуся дополнительные и уточняющие вопросы. Оценка качества подготовки обучающихся осуществляется в двух основных направлениях: оценка уровня освоения дисциплин и оценка уровня сформированности компетенций обучающихся. Предметом оценивания являются знания, умения и практический опыт обучающихся.

Положительно будет оцениваться стремление обучающихся изложить различные точки зрения на рассматриваемую проблему, выразить свое отношение к ней, применить теоретические знания по современным проблемам.