ТЕМА 6.2 МЕТА, НАНОМАТЕРИАЛЫ И СУПЕРСПЛАВЫ

Автор: ассистент ИППИТ СПбПУ Терещенко В.В.

6.2.1. МЕТАМАТЕРИАЛЫ

Метаматериалы – это композитные материалы, свойства которых обусловлены не столько индивидуальными физическими свойствами их компонентов, сколько микроструктурой. Термин «метаматериалы» особенно часто применяют по отношению к тем композитам, которые демонстрируют свойства, нехарактерные для объектов, встречающихся в природе.

Одним из наиболее горячо обсуждаемых в последнее время типов метаматериалов являются объекты с отрицательным показателем преломления. Из курса школьной физики хорошо известно, что показатель преломления среды (*n*) является величиной, показывающей во сколько раз фазовая скорость электромагнитного излучения в среде (*V*) меньше скорости света в вакууме (*c*): $n = c / V$. Показатель преломления вакуума равен 1 (что, собственно, следует из определения), тогда как для большинства оптических сред он больше. Например, обычное силикатное стекло имеет показатель преломления 1.5, а значит, свет распространяется в нем со скоростью в 1.5 раза меньше, чем в вакууме. Важно отметить, что в зависимости от длины волны электромагнитного излучения величина *n* может различаться.

Чаще всего о коэффициенте преломления материала вспоминают тогда, когда рассматривают эффект преломлении света на границе раздела двух оптических сред. Данное явление описывается законом Снеллиуса:

$n_1 \cdot \sin\alpha = n_2 \cdot \sin\beta$, где α – угол падения света, пришедшего из среды с показателем преломления n_1, а β – угол преломления света в среде с показателем преломления n_2.

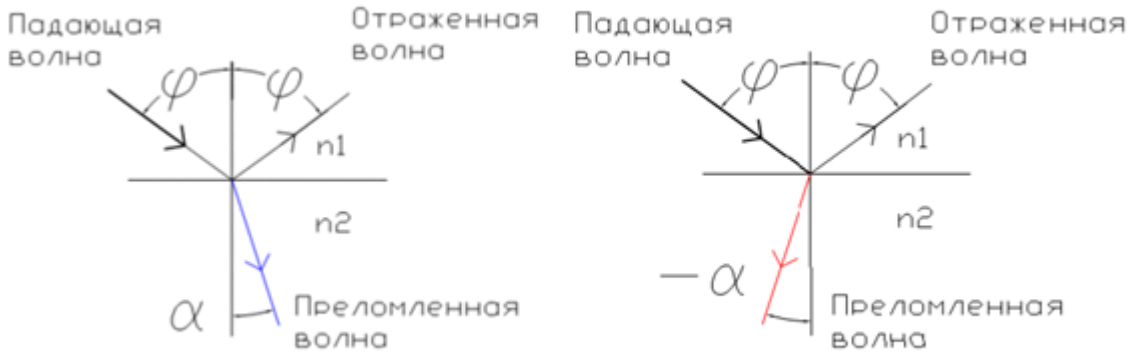

Рисунок 1 Положительный (слева) и Отрицательный (справа) коэффициент преломления

Рисунок 2 примеры жидкости с различным коэффициентом преломления

Для всех сред, которые могут быть найдены в природе, лучи падающего и преломленного света находятся по разные стороны от нормали, восстановленной к границе раздела сред в точке преломления (Рис. 1). Однако если формально подставить в закон Снеллиуса $n_2<0$, реализуется ситуация, которая еще до недавнего времени казалась физикам абсурдной: лучи падающего и преломленного света находятся по одну сторону от нормали (Рис. 1).

На теоретическую возможность существования уникальных материалов с отрицательным показателем преломления указал советский физик В.Веселаго почти 40 лет назад. Дело в том, что коэффициент преломления связан с двумя другими фундаментальными характеристиками вещества, диэлектрической проницаемостью ε и магнитной проницаемостью μ, простым соотношением: $n^2 = \varepsilon \cdot \mu$. Несмотря на то, что данному уравнению удовлетворяют как положительные, так и отрицательные значения n, ученые долго отказывались верить в физический смысл последних – до тех пор, пока Веселаго не показал, что $n < 0$ в том случае, если одновременно $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$.

Природные материалы с отрицательной диэлектрической проницаемостью хорошо известны – это любой металл при частотах выше плазменной частоты (при которой металл становится прозрачным). В этом случае $\varepsilon < 0$ достигается за счет того, что свободные электроны в металле экранируют внешнее электромагнитное поле. Гораздо сложнее создать материал с $\mu < 0$, в природе такие материалы не существуют. Именно по этой причине работы Веселаго долгое время не привлекали должного внимания научной общественности. Прошло 30 лет, прежде чем английский ученый Д.Пендри (John Pendry) в 1999 г. показал, что отрицательная магнитная проницаемость может быть получена для проводящего кольца с зазором. Если поместить такое кольцо в переменное магнитное поле, в кольце возникнет электрический ток, а на месте зазора возникнет дуговой разряд.

Поскольку металлическому кольцу можно приписать индуктивность L, а зазору соответствует эффективная емкость C, систему можно рассматривать как простейший колебательный контур с резонансной частотой $\omega_0 \sim 1/(LC)^{-1/2}$. При этом система создает собственное магнитное поле, которое будет положительным при частотах переменного магнитного поля $\omega < \omega_0$ и отрицательным при $\omega > \omega_0$.

Таким образом, возможны системы с отрицательным откликом как на электрическую, так и на магнитную компоненту электромагнитного излучения. Объединить обе системы в одном материале впервые удалось американским исследователям под руководством Д.Смита (David Smith) в 2000г. Созданный метаматериал состоял из металлических стержней, ответственных за $\varepsilon < 0$, и медных кольцевых резонаторов, благодаря которым удалось добиться $\mu < 0$. Несомненно, структуру, изображенную на Рис.2, сложно назвать материалом в традиционном смысле этого слова, поскольку она состоит из отдельных макроскопических объектов. Между тем, данная структура «оптимизирована» для микроволнового излучения, длина волны которого значительного больше отдельных структурных элементов метаматериала. Поэтому с точки зрения микроволн последний также однороден, как например, оптическое стекло для видимого света. Последовательно уменьшая размеры структурных элементов можно создавать метаматериалы с отрицательным показателем преломления для терагерцового и инфракрасного диапазонов спектра. Ученые ожидают, что благодаря достижениям современных нанотехнологий в самое ближайшее время будут созданы метаматериалы и для видимого диапазона спектра.

С точки зрения физики метаматериалы с отрицательным показателем преломления являются антиподами обычных материалов. В случае отрицательного показателя преломления происходит обращение фазовой скорости электромагнитного излучения; допплеровский сдвиг происходит в противоположную сторону; черенковское излучение от движущейся заряженной частицы происходит не вперед, а назад; собирающие линзы становятся рассеивающими и наоборот... И все это – лишь небольшая часть тех удивительных явлений, которые возможны для метаматериалов с отрицательным показателем преломления. Практическое использование таких материалов, в первую очередь, связано с возможностью создания на их основе терагерцовой оптики, что, в свою очередь, приведет к развитию метеорологии и океанографии, появлению радаров с новыми свойствами и средств всепогодной навигации, устройств дистанционной диагностики качества деталей и систем безопасности, позволяющих обнаружить под одеждой оружие, а также уникальных медицинских приборов.

Было объявлено о создании метаматериала с отрицательным показателем преломления в видимой области, способном скрыть трёхмерный объект. Материал состоит из золотой подложки, золотых наноантен и фторида магния. Использование

метаматериалов в создании маскировочной умной одежды для военных более перспективно, чем альтернативные подходы.

Благодаря тому, что метаматериалы обладают отрицательным показателем преломления, они идеальны для маскировки объектов, так как их невозможно обнаружить средствами радиоразведки. Тем не менее, существующие метаматериалы только в первом приближении имеют отрицательный показатель преломления, что приводит к значительным вторичным переизлучениям.

Значительно растет интерес к использованию метаматериалов в радиотехнических приложениях и, в частности, в антенной технике. Основные области их применения: изготовление подложек и излучателей в печатных антеннах для достижения широкополосности и уменьшения размеров антенных элементов; компенсация реактивности электрически малых антенн в широкой полосе частот, в том числе превышающей фундаментальный предел Чу; достижение узкой пространственной направленности элементарных излучателей, погруженных в метасреду; изготовление антенн поверхностной волны; уменьшение взаимного влияния между элементами антенных решеток, в том числе в MIMO-устройствах; согласование рупорных и других типов антенн.

6.2.2. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Прогресс в разработке нано- и микроэлектромеханических устройств и систем обещает такую же революцию в технике, какую совершила микроэлектроника в электронике. Микроэлектромеханика стала самостоятельным направлением 15-20 лет назад. Основой этого направления являются объединение поверхностной микрообработки, развитой в микроэлектронной технологии, с объемной обработкой и использование новых материалов и физических эффектов. Бурный рост микроэлектромеханики, являющейся, по сути, междисциплинарным направлением, связан, прежде всего, с широким использованием микроэлектронных технологий с сотовой микроструктурой. Такой подход позволил за короткое время создать новые объемные конструктивные элементы - мембраны, балки, полости, отверстия с большим аспектным соотношением (калибром), за счет использования так называемых LiGA-технологий на основе синхротронного излучения и т.д. Это обеспечило прорыв в области микродвигателей микророботов, микронасосов для микрофлюидики, сверхчувствительных сенсоров различных физических величин (давления, ускорения, температуры и др.), микрооптики. Так, микромеханические датчики в современных автомобилях являются основой систем безопасности (воздушные подушки), контроля за состоянием колес, подвески и т.п. Но наиболее ярким представителем микроэлектромеханических систем служат сканирующие зондовые микроскопы, являющиеся основой не только ряда измерительных систем в нанометровом диапазоне, но и основой технологических устройств для нанотехнологии.

Переход к наноэлектромеханике связан с использованием нанотехнологии и новых физических эффектов. Так, при создании полостей - важного компонента различных устройств - используются все в большей мере самоорганизующиеся процессы (углеродные нанотрубки, пористые мембраны на основе оксида алюминия). Это позволяет увеличить воспроизводимость, повысить надежность, поскольку малейшие изменения размеров, связанные с использованием традиционных технологий, ведут к экспоненциально сильному изменению параметров.

В развитых зарубежных странах этому направлению уделяется большое внимание - создаются исследовательские институты, развернута подготовка специалистов. В США этими вопросами занимаются такие известные фирмы, как Intel, MEMS Industry Group, Sandia National Labs. Рассматриваемый круг вопросов - от ручки без разбрызгивания чернил до беспроволочной передачи данных, оптических устройств управления оружием и миниспутников. Агентство перспективных разработок МО США реализует программу "Умная пыль", направленную на создание сверхминиатюрных устройств, способных генерировать энергию, проводить мониторинг окружающей среды, накапливать и передавать информацию.

Таким образом, развитие нано- и микроэлектромеханики является необходимым условием развития основ нанотехнологии.

Наноматериалы — материалы, созданные с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. К наноматериалам относят объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале от 1 до 100 нм

Способы получения наноматериалов можно разделить на две группы:

- «сборка из атомов»
- «диспергирование макроскопических материалов».

Согласно 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004), выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры
- наночастицы
- нанотрубки, нановолокна и наноленты
- нанодисперсии (коллоиды)
- наноструктурированные поверхности и пленки
- нанокристаллы и нанокластеры.

Сами наноматериалы делят *по назначению*:

- Функциональные
- Композиционные
- Конструкционные.

По количеству измерений:

- нульмерные/ квазинульмерные (квантовые точки, сфероидные наночастицы);
- одномерные/ квазиодномерные (квантовые проводники, нанотрубки);
- двумерные/квазидвумерные (тонкие пленки, поверхности разделов);
- трехмерные/квазитрехмерные (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры).

Свойства наноматериалов, как правило, отличаются от аналогичных материалов в массивном состоянии. Например, у наноматериалов можно наблюдать изменение магнитных, тепло- и электропроводных свойств. Для особо мелких материалов можно заметить изменение температуры плавления в сторону её уменьшения.

Для наноматериалов актуальна проблема их хранения и транспортировки. Обладая развитой поверхностью, материалы очень активны и охотно взаимодействуют с окружающей средой, прежде всего это касается металлических наноматериалов.

Применение наноматериалов пока не очень широко развито, поскольку подробное их изучение только началось и сейчас идет накопление знаний об этих материалах. В генной инженерии векторы на основе наноматериалов используются для доставки биологически активных веществ в клетки

Углеродные наноматериалы (англ. carbon nanomaterials) — собирательный термин, которым обозначают различные низкоразмерные структуры или наноструктурированные материалы, основой которых является углерод.

К углеродным наноматериалам относят:

- фуллерены и их производные;
- углеродные нанотрубки;
- углеродные нановолокна;
- наноалмазы;
- графены.

Углеродные наноматериалы часто выступают в качестве наполнителя для композитов, наиболее известными среди которых являются композиционные материалы с полимерной матрицей.

Важнейшие области применения наноматериалов:

• информационные и компьютерные технологии;

• машиностроение;

• биология и медицина;

• наносистемы для вредных производств, ядер ной энергетики;

• наносистемы для систем вооружения и космических систем.

6.2.3. СУПЕРСПЛАВЫ

Современная аэрокосмическая техника предъявляет очень высокие требования к используемым материалам. К стандартным требованиям легкости и высокой прочности зачастую прибавляется и жаропрочность. Например, в газотурбинных и ракетных двигателях температура превышает 1000°С, и в этих условиях материалу надо не просто существовать, а работать при экстремальных механических нагрузках (скорость вращения отдельных деталей превышают 100 тысяч оборотов в минуту!).

Обычные металлы и сплавы с такой задачей не справляются. Они начинают размягчаться и «ползти» при температурах, существенно меньших, чем температура плавления. Возникает потребность в новом классе твердых, нехрупких, коррозионно- и износоустойчивых, а самое главное — жаропрочных материалов.

Жаропрочные сплавы — металлические материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при действии высоких температур и окислительных сред. Начало систематических исследований жаропрочных сплавов приходится на конец 1930-х годов — период нового этапа в развитии авиации, связанного с появлением реактивной авиации и газотурбинных двигателей.

Жаропрочные сплавы могут быть на алюминиевой, титановой, железной, медной, кобальтовой и никелевой основах. Наиболее широкое применение в авиационных двигателях получили никелевые жаропрочные сплавы, из которых изготавливают рабочие и сопловые лопатки, диски ротора турбины, детали камеры сгорания и т. п. В зависимости от технологии изготовления никелевые жаропрочные сплавы могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми. Наиболее жаропрочными являются литейные сложнолегированные сплавы на никелевой основе, способные работать до температур 1050—1100 °С в течение сотен и тысяч часов при высоких статических и динамических нагрузках.

Первые жаропрочные стали для газотурбинных двигателей были разработаны в Германии фирмой Krupp в 1936—1938 годах. Высоколегированная аустенитная сталь Тинидур создавалась как материал рабочих лопаток турбины на температуры 600—700°С. Тинидур — аустенитная сталь с дисперсионным твердением (Ni_3Ti) и карбидным упрочнением. В 1943-1944 годах годовое производство Тинидур составляло 1850 тонн. Институтом Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt (DVL) и фирмой Heraeus Vacuumschmelze были разработаны аустенитые стали (сплавы по английской терминологии) DVL42 и DVL52 на более высокие рабочие температуры 750—800°С.

Одним из факторов, определяющих жаропрочность, является высокое сопротивление ползучести. Жаропрочность сплавов оценивается пределами длительной прочности или ползучести при высоких температурах, и связана, в первую очередь, с их структурой и составом. По структуре жаропрочные сплавы должны быть многофазными с

прочными границами зёрен и фаз. В никелевых жаропрочных сплавах сказанное обеспечивается многокомпонентным легированием. При этом жаропрочность сплавов тем выше, чем больше объёмная доля упрочняющих фаз и чем выше их термическая стабильность, то есть устойчивость против растворения и коагуляции при повышении температуры.

Никелевые жаропрочные сплавы используются при температурах 760—980 °C. Литые жаропрочные сплавы имеют высокую длительную прочность при более высоких температурах. Например, сплав MAR-M246 имеет длительную прочность 124 МПа после 1000 часов выдержки при 982 °C. Жаропрочные сплавы на никелево-железной основе используются при температурах 650—815 °C. Их длительная прочность намного ниже.

Ещё в начале XX века компанией Хэйнс (англ. Haynes) были получены патенты на сплавы системы Co — Cr и Co — Cr — W. Эти сплавы, именуемые «стеллитами» использовались вначале для производства режущего инструмента. и износостойких деталей. В 1930-х годах был разработан литейный Co — Cr — Mo сплав для зубного протезирования Vitallium. Аналогичный по составу сплав HS-21 начал использоваться десятилетие спустя в турбонагревателях и газовых турбинах. Тогда же начали использовать сплав системы Co — Ni — Cr для направляющих лопаток газотурбинных двигателей. В 1943 г. был разработан литейный сплав Co — Ni — Cr — W (X-40) также применяемый при изготовлении лопаток. В 1950—1970 годы были разработаны новые никелевые жаропрочные сплавы, изготовленные путём вакуумной выплавки и упрочняемые за счёт выделения фазы. Это привело к уменьшению использования сплавов на основе кобальта.

Температура плавления у сплавов на кобальтовой основе — более высокая. По этой причине повышены характеристики длительной прочности. Эти жаропрочные сплавы могут работать при более высоких температурах, по сравнению со сплавами на основе никеля и железа Высокое содержание хрома повышает сопротивление горячей коррозии. Сплавы характеризуются повышенным сопротивлением термической усталости и имеют хорошую свариваемость.