

PACS numbers: 61.10.Nz, 61.43.Gt, 61.46.+w, 61.72.Ff, 75.50.Tt, 75.75.+a, 81.07.-b

## **Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое использование**

К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Проведен аналитический обзор оригинальных экспериментальных результатов, полученных при исследовании кристаллической структуры, фазовых превращений, твердофазных реакций, магнитных свойств и возможностей практического использования малых металлических частиц (ММЧ) Ni, Ta и сплавов на основе меди. Отмечено образование ряда метастабильных состояний в ММЧ, нехарактерных для массивных образцов. Подчеркнуто, что многие особенности характеристик ММЧ обусловлены типом их структуры, дисперсностью и условиями получения. Приведены примеры практического применения покрытий из ММЧ тантала и никеля.

Виконано аналітичний огляд оригінальних експериментальних результатів, отриманих при дослідженні кристалічної структури, фазових перетворень, твердофазних реакцій, магнітних властивостей та можливостей практичного використання малих металічних частинок (ММЧ) Ni, Ta та сплавів на основі міді. Зазначено утворення ряду метастабільних станів в ММЧ, нехарактерних для масивних зразків. Показано, що особливості багатьох характеристик ММЧ є обумовленими типом їхньої структури, дисперсністю та умовами одержання. Наведено приклади практичного використання покриттів із ММЧ танталу та нікелю.

An analytical review of the original experimental results obtained during investigations of the crystal structure, phase transformations, solid-phase reactions in a system of the small metallic particles (SMP) of Ni, Ta, and copper-based alloys is presented. Their practical use is also reviewed. The formation of several metastable states in SMP, which are non-relevant for the bulk specimens, is discussed. As mentioned, the principal SMP characteristics are provided with a type of their structure, dispersity, and fabrication conditions. Some examples of the practical applications of coatings from SMP of Ta and Ni are given.

**Ключевые слова:** малые металлические частицы, электрический взрыв проводников, электроискровое диспергирование, атомная и электронная структура, твердофазные реакции, магнитные свойства.

*(Получено 18 октября 2003 г.)*

## ВВЕДЕНИЕ

Под малыми металлическими частицами (ММЧ) металлов и сплавов обычно понимают фрагменты твердого тела, которые условно можно разбить на три группы: дисперсные (100–10 мкм), высокодисперсные (10–0,1 мкм) и ультрадисперсные — наночастицы (0,1–0,001 мкм) [1–6]. Последняя группа в настоящее время представляет особый научный и практический интерес не только потому, что наночастицы проявляют зависимость от размера своей структуры и свойств [1–6], но и потому, что методами порошковой металлургии удается из них получать массивные наноматериалы [7, 8].

В настоящее время ММЧ довольно широко используют в химии катализа, микроэлектронике, электротехнике, медицине, вычислительной технике и др. Данный обзор посвящен обобщению экспериментальных результатов, полученных авторами за последние 10 лет, при исследовании ММЧ, относящихся, в основном, ко второй и третьей группам, в частности, при исследовании фазовых превращений и твердофазных реакций в ансамбле ММЧ, а также в слоях из ММЧ, нанесенных на металлические подложки. Некоторые результаты исследований авторов были ранее обобщены в обзорных статьях [9].

## 1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ММЧ

Основу физических методов формирования ММЧ и их ансамблей составляют фазовые превращения первого рода. Такие фазовые превращения реализуются при осаждении атомов на подложке, конденсации капель жидкости с последующим затвердеванием, кристаллизации расплавов и аморфных материалов, распаде пересыщенных твердых растворов и др. [7].

В настоящее время существует большое разнообразие способов получения ММЧ [1, 6]. К их числу можно отнести методы испарения и конденсации, термического разложения различных солей металлов, плазмохимический синтез, осаждение из растворов, распыление жидкого металла и электрофизические способы. Последние представляют особый интерес, поскольку они позволяют получать ММЧ в различных средах с высокой скоростью охлаждения ( $10^6$ – $10^{12}$  К/с) и с высокой степенью дисперсности (до 0,5–1 нм). Кроме того, использование этих методов дает возможность варьировать

технологические условия получения ММЧ: тип рабочей среды, величину электрического напряжения, длительность импульса, величину энергии в нем и т. д., что, в значительной мере, позволяет влиять на структуру, химический состав и морфологию ММЧ (форму, размер и распределение по размерам). К электрофизическим методам можно отнести метод электрического взрыва проводников (ЭВП) [9], метод короткой дуги (КД) [10] и метод электроискрового диспергирования (ЭИД) [11, 12]. Поскольку при проведении исследований нами были, в основном, использованы методы ЭВП и ЭИД, остановимся на них подробнее.

**Метод ЭВП** заключается в испарении в какой-либо среде (воздух, жидкость) металлического образца с последующим быстрым охлаждением образующихся ММЧ в этой среде [7, 13]. Это достигается путем возбуждения импульсного разряда в рабочей камере (рис. 1) за счет прохождения кратковременного высокоэнергетического импульса через диспергируемый образец. Путем соответствующего подбора энергетических параметров импульсного разряда образец можно перевести в плазменное состояние. Последующее быстрое расширение плазменного канала вызывает его резкое охлаждение и возникновение рекомбинационных процессов. Как показали оценки [9], скорость охлаждения при этом может достигать величин  $10^{10}$ – $10^{14}$  К/с. Столкновение атомов между собой способствует их объединению в кластеры, которые затем формируют ММЧ. При этом ММЧ обычно имеют сферическую форму и средние размеры в интервале 1–10 нм (рис. 2). В данном случае средний размер ММЧ определяется временно-энергетическими параметрами данного метода, а их фазовый состав и структурное состояние — разме-

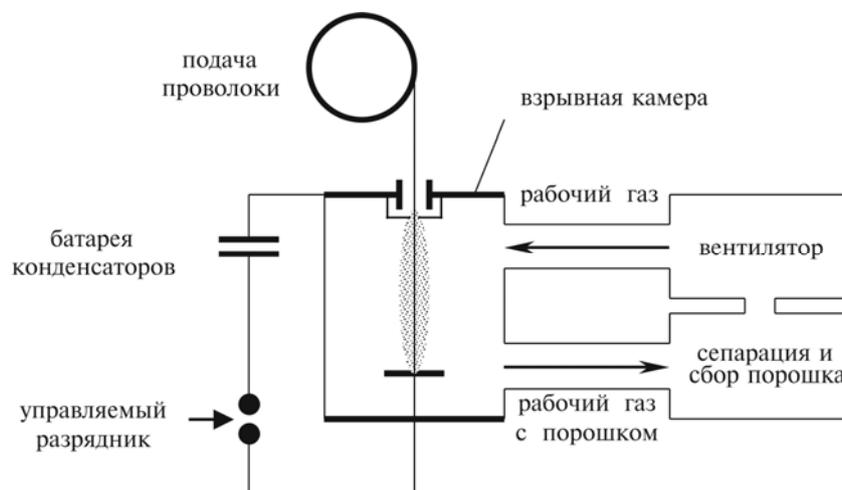
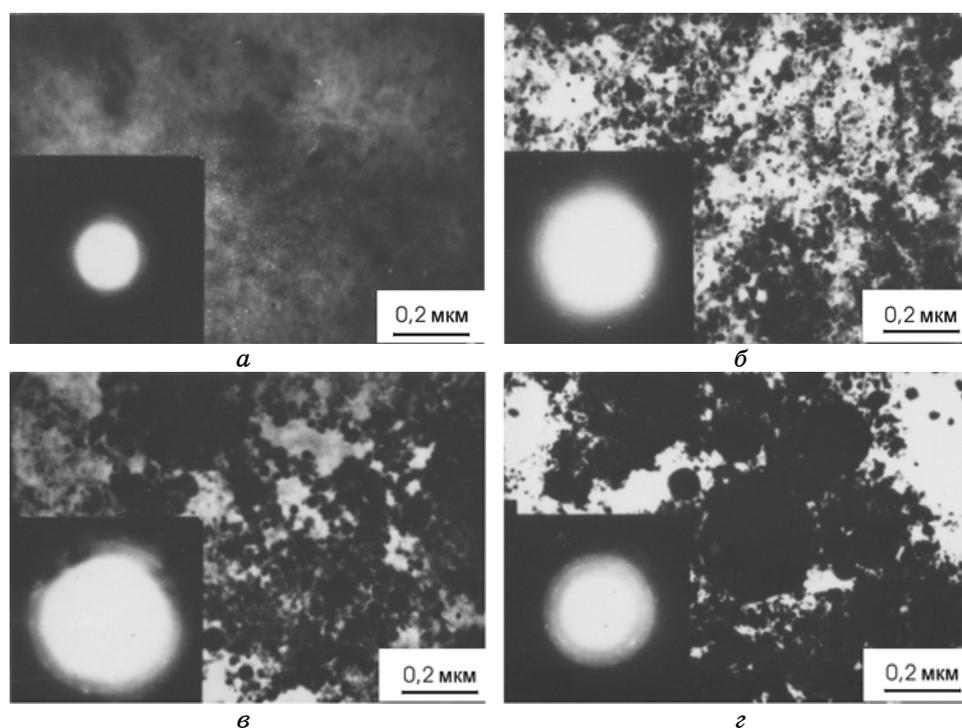


Рис. 1. Блок-схема установки для получения ММЧ методом ЭВП [13].

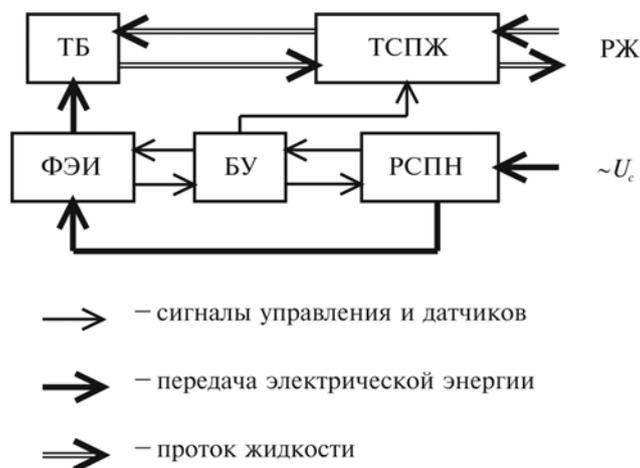
ром образующихся частиц и физико-химическими свойствами рабочей среды. Изменяя эти параметры, можно получать ММЧ в различном структурном состоянии: кристаллическом, квазикристаллическом, аморфном, аморфно-кристаллическом. Используя в качестве рабочей среды различные жидкости, можно получать ММЧ в виде чистых исходных металлов или их химических соединений с продуктами ее разложения.

Основным преимуществом метода ЭВП является его экономичность и возможность получения очень дисперсных ММЧ (0,5–1 нм) в различном структурном состоянии за счет очень больших скоростей охлаждения. К его недостаткам следует отнести малую производительность метода.

**Метод ЭИД.** Он заключается в возбуждении и поддержании электроискрового разряда между двумя электродами или частицами электропроводящего материала (рис. 3) [14]. Под его действием происходит локальное плавление или испарение материала электродов. В этом случае формирование ММЧ осуществляется за счет



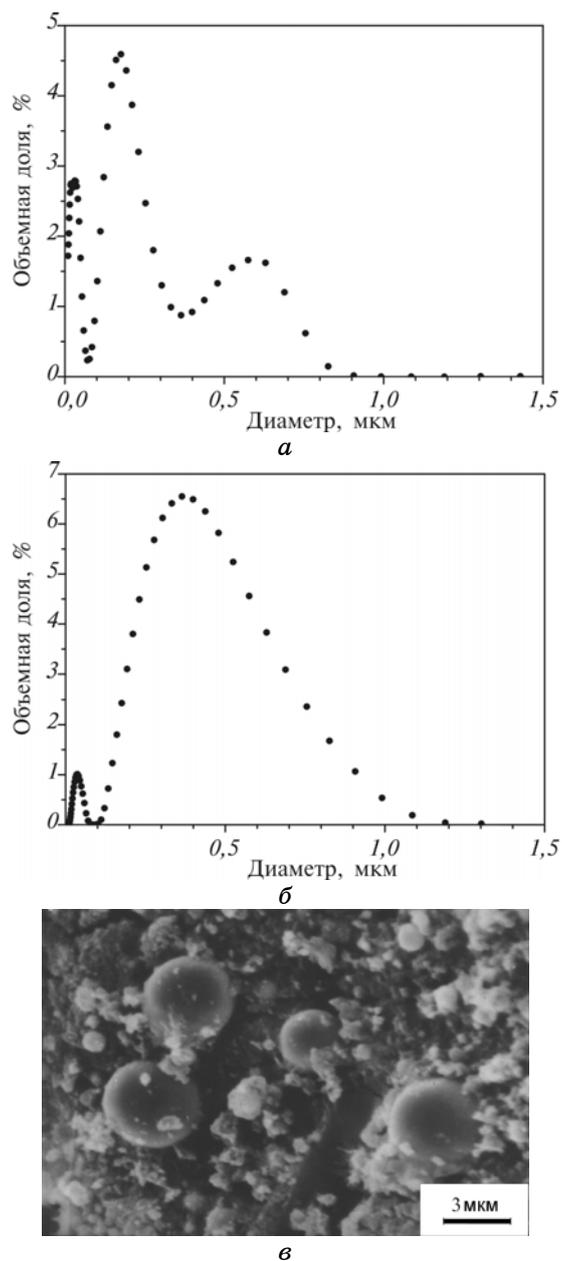
**Рис. 2.** Электронные микрофотографии и микродифракция ММЧ Ni, полученных в этаноле (а, г) и воде (б, в) в исходном состоянии (а, б), после выдержки в воде в течение 10 дней (в) и после высушивания при комнатной температуре (г).



**Рис. 3.** Блок-схема установки для получения ММЧ методом ЭИД [12, 14]. ТБ — технологический блок; ФЭИ — формирователь электрических импульсов; БУ — блок управления; РСН — регулятор и стабилизатор постоянного напряжения; РЖ — рабочая жидкость; ТСПЖ — технологическая система протока жидкости.

конденсации паров металла или затвердевания его капелек. Вступая в контакт с рабочей жидкостью, они охлаждаются с большой скоростью (около  $10^9$  К/с) [9–11].

В действительности явление электроискрового разряда характеризуется совокупностью многих электрофизических процессов [9, 11]. Так, при наложении на электроды высокоэнергетических импульсов напряжения и при определенной величине возникающего электрического поля с катода происходит значительная эмиссия электронов. Под воздействием этого поля в межэлектродном промежутке электроны разгоняются и ионизируют молекулы диэлектрической рабочей жидкости, что приводит к возникновению дополнительного числа электронов, обеспечивающего лавинообразное нарастание процесса. В результате этого возникает канал плазмы диаметром около 50 мкм. Температура в нем оценивается около  $10^4$  К, а давление может достигать 300 МПа [9]. После завершения искрового разряда (с окончанием импульса напряжения) происходит резкое падение давления, и перегретые области жидкости быстро вскипают, что вызывает выброс капелек расплава и паров металла в окружающую рабочую среду. Исследование функции распределения частичек по размерам, полученных методом ЭИД, показало, что она имеет бимодальный характер (рис 4, а, б). При этом более крупные частицы размером 0,5–25 мкм образуются в результате затвердевания капель жидкости, а более мелкие (3–50 нм) — в результате конденсации паровой фракции. Форма ММЧ, полу-



**Рис. 4.** Гранулометрический состав ММЧ сплава Си–Со, полученных в дистиллированной воде (а) и в этаноле (б), и электронная микрофотография ММЧ Ni, полученных в этаноле (в), методом ЭИД.

ченных этим методом, большей частью сферическая (рис 4, в).

**ТАБЛИЦА 1.** Влияние химического состава диспергируемых материалов на фазовый состав электроискровых порошков железа и его сплавов, полученных в дистиллированной воде.

№ п/п	Сплав, ат. %	Фазовый состав, %	
		( $\alpha + \gamma$ )-Fe	оксиды
1	Fe	80	20
2	Fe-3% Si	99	1
3	Fe-50% Ni	90	10
4	Fe-12% Al	94	6
5	Fe-25% Al	95	5

Как правило, всегда существует химическое взаимодействие между атомами диспергируемого металла и продуктами разложения диэлектрической жидкости. При этом его величина зависит как от типа металла, так и от типа выбираемой рабочей среды. Например, при выборе в качестве рабочей среды дистиллированной воды наряду с ММЧ чистого металла возникают его оксиды, а при выборе углеводородных соединений — карбиды и гидриды. При этом количество этих соединений зависит от параметров ЭИД: электрической мощности в импульсе и его длительности, материала электродов, типа диэлектрической жидкости и др. Так, например, при использовании метода ЭИД для диспергирования железа и некоторых его сплавов фазовый состав ММЧ будет зависеть от химического состава диспергируемого образца (табл. 1). В случае ММЧ многокомпонентных сплавов однородность их состава не всегда удается обеспечить из-за эффектов поверхностной сегрегации, неоднородной микроструктуры электродов и избирательного окисления.

Важным преимуществом метода ЭИД является его большая производительность и безотходность технологии. К его недостаткам можно отнести большой разброс ММЧ по размерам и сложность получения ММЧ чистых металлов без их оксидов или карбидов.

## 2. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ММЧ

Специфические магнитные свойства ММЧ ферромагнетиков во многом определяются их однодоменным состоянием и масштабным фактором. Теоретические оценки критических размеров однодоменности в случае ММЧ никеля составляют  $2R = 42-79$  нм [15, 16], в ансамблях ММЧ критический размер может изменяться [4].

Во многих исследованиях ансамблей ММЧ ферромагнетиков обнаружены размерные зависимости таких магнитных характеристик, как коэрцитивная сила ( $H_c$ ) [17, 18], намагниченность насы-

щения ( $I_s$ ) [17] и точка Кюри ( $T_K$ ) [17]. Данные размерной зависимости  $H_c$ ,  $I_s$  и  $T_K$  в случае ММЧ никеля представлены на рис. 5. Видно, что  $H_c$  достигает максимального значения по мере уменьшения размеров частиц, а затем падает. Такое поведение  $H_c$  обусловлено рядом факторов: объемной концентрацией частиц в ансамбле, типом перемагничивания в зависимости от размера и химическим составом частиц [3]. Размерную зависимость намагниченности насыщения  $I_s$  обычно объясняют: окислением поверхности малых частиц, хемосорбцией водорода или образованием слоев, не принимающих участия в ферромагнетизме, возможностью существования в ММЧ ферромагнетиков двух подсистем спинов (внутри и на поверхности частицы), находящихся в антиферромагнитной ориентации и др. [3–4]. Экспериментальные данные по размерной зависимости температуры Кюри ( $T_K$ ) оказались противоречивыми. Так, в [19] обнаружено понижение  $T_K$  для частиц никеля на 7% при размере 6 нм и на 12% при размере 4,8 нм. Наоборот, в [20] показано, что для частиц никеля диаметром менее 3 нм нет смысла говорить о каком-либо сдвиге  $T_K$ . Однако большинство авторов считает, что размерная зависимость  $T_K$  реально существует. Так, результаты экспериментов, представленные на рис. 5 [21], хорошо согласуются с теоретическими оценками [22].

В последние годы интенсивно развивается новая обширная область физики магнитных явлений — физика неупорядоченных магнетиков. Интерес к изучению подобных систем обусловлен широким спектром их физических свойств, которые уже находят практическое применение, а также необходимостью углублять теоретические представления о магнетизме неупорядоченных магнетиков и

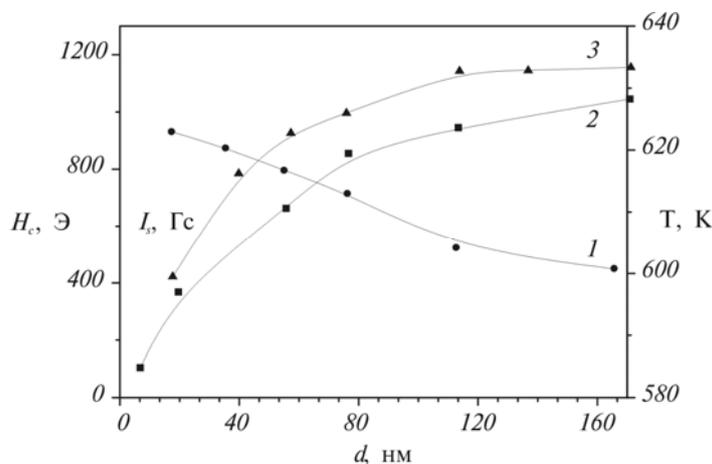


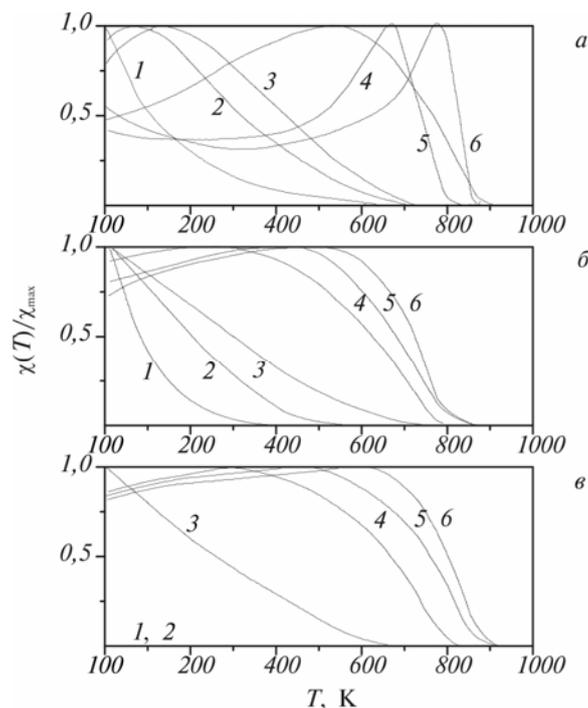
Рис. 5. Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  (1), намагниченности насыщения  $I_s$  (2) и температуры Кюри  $T_K$  (3) от размеров ММЧ Ni.

разработки новых подходов для описания их физических свойств.

К обширному классу неупорядоченных магнетиков принадлежит большая группа сплавов (Cu–Ni–Co, Cu–Ni–Fe, Cu–Co, Cu–Mn–Al, Fe–Cr, Fe–Ni–Cr и др.), в которых при распаде пересыщенных твердых растворов из немагнитной матрицы выпадают дисперсные частицы ферромагнитных фаз. Подобные твердые растворы, которые содержат в себе выделения ферромагнитных фаз, имеют необычные физические свойства. Это обусловлено тем, что физические свойства малых металлических частиц часто существенно отличаются от физических свойств соответствующих массивных материалов. Кроме того, в системе ферромагнитных выделений, распределенных в немагнитной металлической матрице, часто возникают разнообразные коллективные эффекты, которые обусловлены взаимодействием между ними. Взаимодействие между выделениями может быть упругим, электрическим, магнитным, обменным и др. Так, например, если выделения второй фазы образуют вокруг себя в матрице упругие напряжения, то между ними будет иметь место упругое взаимодействие. Взаимодействие такого типа может приводить к скоррелированному распределению выделений в матрице [23–24].

Ферромагнитные выделения, расположенные в немагнитной матрице, могут взаимодействовать также как магнитные диполи. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие в некоторых случаях приводит к возникновению нового магнитного состояния в системе суперпарамагнитных частиц, которое было названо макроспиновым стеклом [25]. При определенных условиях между частицами может возникать также взаимодействие через электроны проводимости (типа РККИ), благодаря которому в ансамбле суперпарамагнитных частиц возникает еще одно интересное магнитное состояние — суперферромагнетизм [26].

Одними из первых экспериментальных работ, в которых были обнаружены особенности магнитных свойств ансамблей суперпарамагнитных ММЧ, были работы [25, 27]. В этих работах были исследованы сплавы систем Cu–Co и Cu–Ni–Fe, в которых при соответствующем выборе состава после закалки и последующего отжига формируются магнитные выделения размерами от 5 до 15 нм, размещенные в медной немагнитной матрице. Было показано, что особенности магнитных свойств этих сплавов обусловлены магнитным диполь-дипольным взаимодействием между магнитными моментами выделений, которое приводит к возникновению в подобных системах особого магнитного связанного состояния — макроспинового стекла. На рис. 6 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости массивного образца и ММЧ сплава Cu–Ni–Fe, полученного методом ЭИД [28]. Видно, что на кривых температурной зависимости магнитной восприимчивости массивного образца



**Рис. 6.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости массивного образца (а) и ММЧ, полученных в этаноле (б) и воде (в), сплава Cu–Ni–Fe в исходном состоянии (1) и после отжига при 873 К в течение 10 (2), 30 (3), 300 (4), 900 (5) и 1800 (6) мин.

на определенной стадии распада появляется максимум, положение которого зависит от длительности нагрева — он смещается в сторону более высоких температур при увеличении времени нагрева  $\tau$ . В работах [25, 27, 29–30] было показано, что такое поведение температурной зависимости магнитной восприимчивости обусловлено магнитостатическим дипольным взаимодействием между ММЧ, а температура  $T_L$  максимума определяется формулой

$$T_L = \left( \frac{4\pi}{9k} \right) nM^2, \quad (1)$$

где:  $k$  — постоянная Больцмана,  $M$  — магнитный момент выделений,  $n$  — их число в единице объема. В дальнейшем подобное магнитное состояние было обнаружено также в других сплавах на основе меди (например, Cu–Ni–Co, Cu–Mn–Al) [29–33]. Гипотеза о роли магнитного диполь-дипольного взаимодействия в формировании связанных магнитных состояний в ансамблях суперпарамагнитных частиц была подтверждена теоретическими расчетами [34–40].

Магнитные материалы, содержащие ферромагнитные наночастицы, распределенные в немагнитной матрице, представляют также определенный интерес с точки зрения изучения влияния размеров, формы, взаимодействия ММЧ на формирование магнитных характеристик. Как было указано выше, к таким материалам можно отнести двойные и тройные сплавы меди с Fe, Ni и Co, представляющие собой в закаленном состоянии пересыщенные твердые растворы. На начальных стадиях распада, когда размеры выделений достаточно малы, распределение их в матрице имеет, как правило, однородный характер. При увеличении размера и объемной доли выделений изменяется и характер их распределения в матрице — они могут выстраиваться вдоль определенных кристаллографических направлений (например,  $\langle 100 \rangle$ ), при этом упруго взаимодействующие частицы образуют трехмерную «макрорешетку» [23, 41–42].

Оценка критического размера однодоменного состояния для сплавов Cu–Ni–Co, Cu–Ni–Fe и Cu–Co показывают, что наночастицы ферромагнитных фаз как в УДП, так и в массивных образцах для всех сплавов являются однодоменными. Отсутствие в наночастицах доменных границ предполагает участие нескольких механизмов в формировании  $H_c$ . На начальных стадиях изоструктурного распада пересыщенных твердых растворов наночастицы представляют собой систему сферических невзаимодействующих и беспорядочно ориентированных частиц, и в отсутствии внутренних напряжений величина  $H_c$  будет определяться только магнитокристаллической анизотропией [43]:

$$H_c = 0,69K_1 / I_s. \quad (4)$$

С увеличением степени распада распределение частиц приобретает регулярный характер, и величина коэрцитивной силы будет определяться формулой

$$H_c = 2K_1 / I_s. \quad (5)$$

С образованием модулированной структуры возникают значительные когерентные внутренние напряжения  $\sigma_i \sim 2 \cdot 10^9$  Па [41], играющие существенную роль в формировании  $H_c$  [44–46]:

$$H_c = \frac{3}{2}(\lambda_s \sigma_i / I_s), \quad (6)$$

где  $\lambda_s$  — магнитострикция насыщения; для данных сплавов  $\lambda_s$  находится в пределах  $10\text{--}15 \cdot 10^{-6}$ . Расчетные значения  $H_c$  представлены в табл. 2.

Следует отметить, что расчетные значения для  $H_c$  и  $B_r$  в несколько раз превышают экспериментальные для всех УДП и массивных образцов. Прежде всего, это может быть обусловлено тем, что рас-

**ТАБЛИЦА 2.** Расчетные значения коэрцитивной силы наночастиц ферромагнитных фаз сплавов на основе меди.

Сплав	$d_{кр}$ , нм	$H_c = CK/I_s$ , кА/м $C = 0,69-2$	$H_c = 3,2\lambda_s\sigma_i/I_s$ , кА/м	$\lambda_{ex}$ , нм
$Cu_{80}Ni_{13}Fe_7$	23	0,9–2,6	36	7,3
$Cu_{80}Ni_{13}Co_7$	36	4,9–13,6	46	10
$Cu_{60}Ni_{30}Co_{10}$	32	5,1–14,4	63	13
$Cu_{96}Co_4$	40,8	74–208	80	6

чет этих характеристик производили без учета магнитного взаимодействия между наночастицами, которое в немагнитной среде может иметь дипольный или обменный характер [25–31]. Необходимо учитывать также тот факт, что размеры наночастиц намного меньше  $d_{кр}$ , и некоторые из них могут вести себя как суперпарамагнитные, что также ведет к уменьшению  $H_c$  [47]. Кроме того, в УДП могут иметь место сегрегация легирующих элементов к поверхности частиц, окисление, рассеяние магнитной энергии поверхностью частиц и т. д.

### 3. ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ

В последние годы показано, что в ультрадисперсных системах (УДС) при относительно низких температурах ( $0,1-0,3T_{пл}$ ) могут протекать быстрые релаксационные процессы, которые инициируют различные твердофазные реакции и фазовые превращения (рекристаллизацию, поро- и растворообразование, аллотропические превращения и др.) [48–52].

На основании многочисленных экспериментальных и теоретических исследований установлено, что дисперсные системы разного типа обладают особыми диффузионными свойствами, обусловленными малыми размерами и развитой поверхностью, что создает широкую сеть путей облегченной диффузии. Как показали экспериментальные исследования, существенный вклад в ускорение диффузии вносят границы раздела и связанные с ними процессы релаксации, основным из которых является рекристаллизация [48, 53–56]. Движущая сила и скорость рекристаллизации обратно пропорциональны размеру элемента структуры, и поэтому в УДС они могут быть на много порядков больше, чем в соответствующих поликристаллических материалах с размером зерен порядка 100 мкм. Возникло предположение, что именно рекристаллизация инициирует в УДС различные твердофазные превращения в области низких температур [48, 55, 57–62].

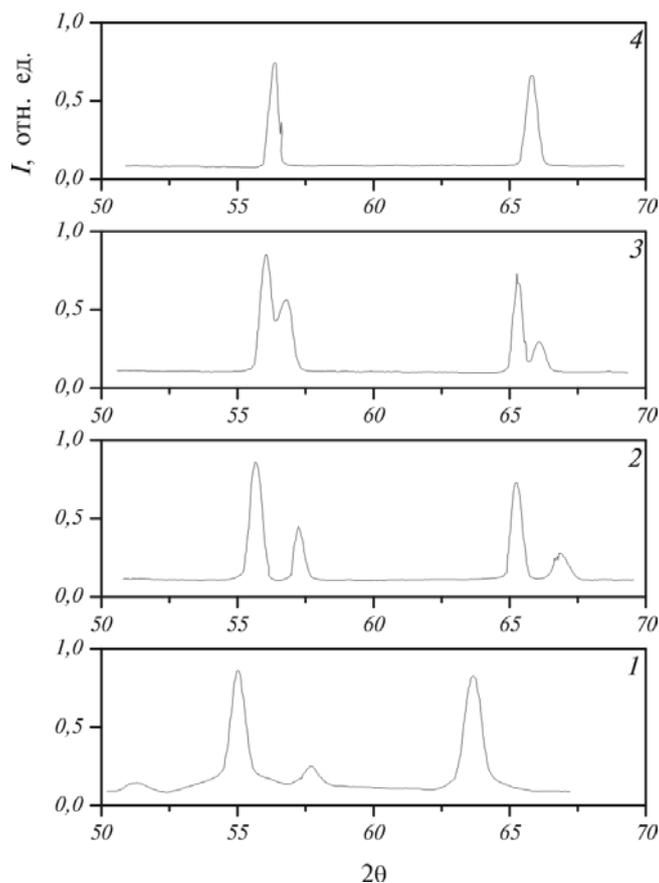
Следует отметить, что активация диффузионных процессов в УДС может быть столь значительной, что некоторые твердофазные

реакции могут протекать даже при комнатной температуре. Так, в работе [63] существенное укрупнение ММЧ Ag наблюдали при 333 К, а Au — при 298 К в случае размера частиц ~ 20 нм. Значительное укрупнение частиц Ni размером 5 нм, а также изменение их структурного состояния (переход из аморфного в кристаллическое) отмечены в работе [64–66]. Авторы [54] установили образование твердых растворов Cu–Ni в результате кратковременных нагревов в интервале 473–773 К ММЧ меди и никеля при размере частиц 15–70 нм. Они показали, что некоторое изменение дифракционной рентгеновской картины от смеси порошков имеет место уже после отжига при 473 К. Однако образование твердых растворов на основе меди четко фиксируется после отжига при 573 К. При 773 К твердые растворы образуются как на основе меди, так и на основе никеля, а в случае разнодисперсных ММЧ твердый раствор образуется на основе более дисперсного никеля. Образование твердых растворов Cu–Ni невозможно объяснить, если считать, что диффузия происходит в равновесных условиях, когда коэффициент диффузии никеля в медь  $D = 10^{-25} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а меди в никель  $D = 10^{-28} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . В случае наноструктурных материалов эти величины должны быть на много порядков выше, что возможно при учете рекристаллизационного механизма массопереноса. Выполнение оценки показывают, что расчетные значения объемных коэффициентов диффузии при концентрации избыточных вакансий  $10^{-4}$  ат. ед. позволяют объяснить приведенные экспериментальные результаты [48].

Явление низкотемпературной гомогенизации в смеси ММЧ никеля и меди обнаружено также в работе [53]. Прессовки из 50% смеси порошков этих элементов размером ~ 70 нм изотермически отжигали при 473, 573 и 773 К. Полученные результаты аналогичны приведенным в [48, 54].

В работах [61, 64, 67] были исследованы фазовые и структурные изменения, происходящие в тонких (10–50 мкм) слоях из ММЧ Ni и Ta (размер частиц 2–5 нм), нанесенных на подложки из меди и сплава ЖС6К (ММЧ Ni), нержавеющей стали и кобальта (ММЧ Ta). Показано, что структурные и фазовые изменения в ММЧ происходят уже после нагрева до 673 К, что даже для никеля составляет  $T < 0,4T_{\text{пл}}$ . В том же температурном интервале начинаются изменения структурного состояния и морфологии поверхности в нанесенном слое. Однако интенсивно они происходят в области температур 973 К для ММЧ Ni и 1273 К для ММЧ Ta.

На рис. 7 представлены характерные фрагменты дифрактограмм от ММЧ никеля, нанесенных на медную подложку и отожженных при различных температурах. Они позволяют отметить два дифракционных эффекта [67]. Первый заключается в резком сужении дифракционных линий от ММЧ при отжигах в области температур ниже 673 К. Его можно объяснить огрублением структуры и ростом



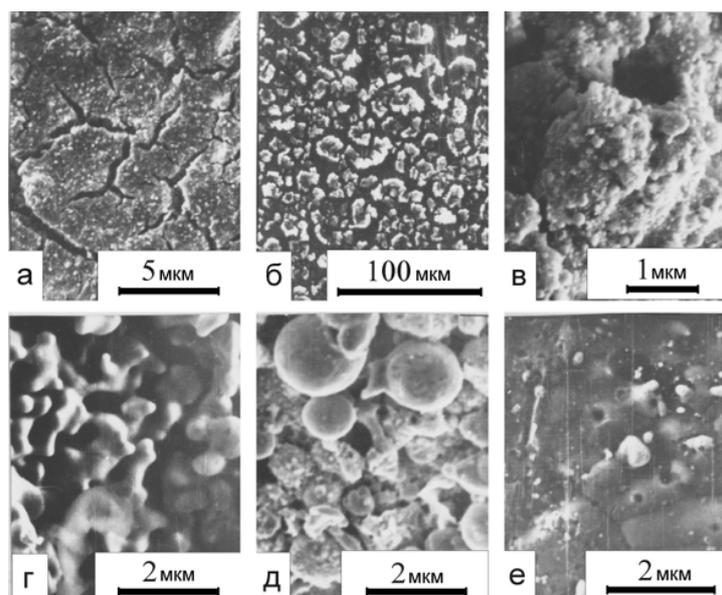
**Рис. 7.** Фрагменты дифрактограмм ММЧ Ni, нанесенных на медную подложку, в исходном состоянии (1) и после отжигов при 773 (2), 973 (3) и 1173 К (4).

размеров частиц, которыми сопровождаются процессы коагуляции, спекания и рекристаллизации. Вторым заключается в постепенном сближении дифракционных линий от ММЧ и подложки при увеличении температуры отжига до полного их слияния после нагрева при 1173–1273 К. Этот эффект происходит одновременно с первым и свидетельствует об образовании твердых растворов никеля с медью. Характерно, что первыми начинают смещаться линии ММЧ никеля, т. е. на самых ранних стадиях образуется твердый раствор меди в никеле.

При исследовании других пар ММЧ-подложка было также установлено, что температурный интервал и скорость протекания твердофазных реакций определяются главным образом типом ММЧ, а не материалом подложки. Так, температура начала структурных и

фазовых превращений в слое из ММЧ Ni, нанесенных на подложки из меди и ЖС6К, совпадают, а соответствующие изменения в слое из ММЧ Та смещены в сторону более высоких температур почти на 500 К. Интерпретация приведенных экспериментальных данных не вызывает особых трудностей, если принять во внимание то, что наблюдаемые эффекты реализуются на фоне общего огрубления структуры образца, связанного с процессами рекристаллизации и спекания. Так, смещение температурного интервала низкотемпературной гомогенизации в ММЧ Та по сравнению с ММЧ Ni в сторону более высоких температур можно объяснить более высокой температурой рекристаллизации Та.

Микроструктуры поверхности образцов с нанесенным слоем из ММЧ в исходном состоянии и после отжигов при различных температурах представлены на рис. 8 [61, 67]. Можно отметить, что уже в исходном состоянии нанесенный слой не является сплошным, в нем имеются разрывы и трещины, а при больших толщинах или после нагревов он фактически состоит из отдельных, более или менее обособленных островков с размерами 10–30 мкм, имеющих сильно развитую поверхность. Это явление известно в литературе под названием зонального обособления ММЧ [57, 60]. Такое явление обусловлено наличием сил сцепления между частицами [65]:  $F_r = 2\pi x\alpha / 7\phi$ , где  $x$  — радиус хорды контактного перешейка,  $\alpha$  —



**Рис. 8.** Микрофотография поверхности слоев из ММЧ Ni, нанесенных на медь (б, в), сплав ЖС6К (а, г) и нержавеющей сталь (е, д) в исходном состоянии (а, б, в) и после отжигов при 973 (е), 1073 (д) и 1273 К (г).

коэффициент поверхностного натяжения,  $\phi$  — угол между поверхностями соприкасающихся частиц. Анализ этой формулы показывает, что с уменьшением диаметра частиц сила взаимного сцепления возрастает. Отсюда следует, что общий размер формирующихся при коагуляции агрегатов будет увеличиваться с ростом дисперсности частиц. С использованием этой модели можно также объяснить неправильную форму островков и их рыхлую поверхность. Это обусловлено тем, что процесс коагуляции или образование островков начинается одновременно во всем объеме нанесенного слоя. По этой причине вокруг растущего островка будет формироваться свободная от частиц зона, что, в конечном счете, приведет к замедлению роста. Для того чтобы связь растущего островка с подпитывающей его матрицей поддерживалась как можно дольше, он должен быть ограничен не четким контуром, а «бахромой», что наблюдается экспериментально [60, 61]. При увеличении толщины нанесенного слоя из ММЧ процессы спекания и усадки идут более интенсивно и при определенных условиях могут приобретать лавинообразный характер. Подобное явление также наблюдали при исследовании компактных образцов из ММЧ алюминия и меди [49]. Повидимому, именно взрывным характером спекания можно объяснить микроструктуры нанесенного слоя, представленные на рис 8, г, д. Их характеризует наличие больших сферических образований или каплеподобных областей, размеры которых на несколько порядков превышают величину исходных ММЧ. Такая микроструктура может возникнуть, например, в результате быстрого нагрева ММЧ до температур, превышающих температуру их плавления, и последующего их жидкоподобного слияния.

Следует отметить, что температурный интервал твердофазных реакций в ММЧ никеля, нанесенных на медную подложку, по сравнению с порошковой смесью ММЧ никеля и меди смещен в сторону более высоких температур. Во-первых, это может быть связано с тем, что один из реагентов (в данном случае медь) взят в массивном состоянии. Во-вторых, характер и интенсивность диффузионного взаимодействия покрытия из ММЧ с массивной подложкой зависит не только от размеров порошинок, но и от их структурного состояния, фазового состава, структуры поверхности, наличия оксидов и др.

Известно, что коэффициент диффузии в оксидных фазах значительно меньше, чем в чистых компонентах [68–69]. В связи с этим наличие оксидных фаз на поверхности реагирующих веществ может приводить к значительному уменьшению их диффузионной активности и таким образом к уменьшению скорости твердофазных реакций. Так, в работе [70] была рассмотрена модель диффузионного взаимодействия между компонентами, образующими непрерывный ряд твердых растворов, для случая, когда порошок одного из

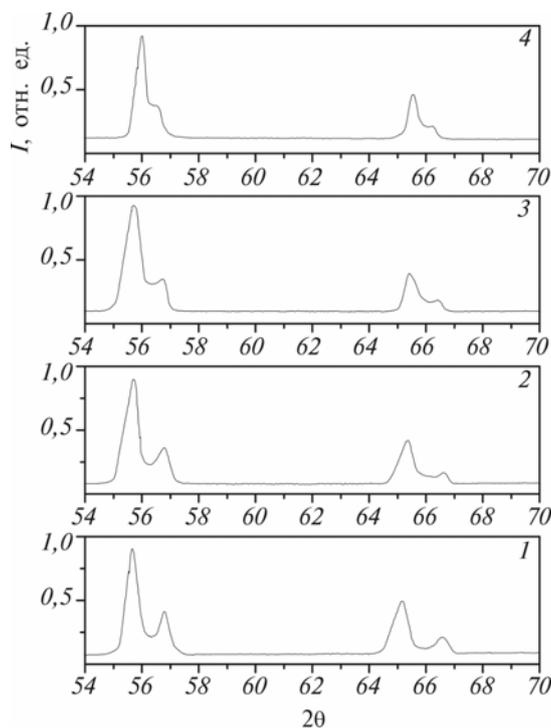
компонентов нанесен на плоскую пластину другого компонента. В модели предполагается наличие оксидной фазы в граничном и в нескольких приграничных слоях в порошках и пластине, а также, что коэффициент диффузии в оксидном слое на два порядка меньше, чем в остальной системе. Численный расчет показал, что присутствие оксидного слоя толщиной всего в несколько нм существенно замедляет процесс диффузионной гомогенизации модельной системы — меньшими оказывается как размытие пика, соответствующего твердому раствору никеля в меди, так и сдвиг пика от чистого никеля по сравнению с подобной системой, но без оксидного слоя.

Изучение процессов диффузионной гомогенизации и спекания бинарных порошковых систем показало, что во многих случаях в процессе отжига порошковой смеси начальный период быстрой гомогенизации переходит в длительную «застойную» стадию, когда дифракционные пики от твердых растворов на дифрактограммах малоподвижны. Кроме указанных выше причин этого явления на кинетику твердофазной реакции могут оказывать влияние крупномасштабные отклонения от идеального перемешивания компонентов исходной порошковой смеси. Расстояние между такими крупномасштабными флуктуациями могут значительно превышать размеры порошинок и поэтому требуют значительно большего времени для выравнивания концентрации в системе.

В работе [71] была высказана идея применить периодическое или постоянное перемешивание в процессе отжига для разрушения крупномасштабных неоднородностей. Реализация этой идеи была проведена методом компьютерного моделирования на системе, представляющей собой двухкомпонентную порошковую смесь в виде трехмерного куба с размерностью  $N \times N \times N$  кубических порошинок с ребром куба, равным  $H$ . Порошинки внутри большого куба перемешивались случайным образом методом Монте-Карло. Численный расчет показал, что механическое перемешивание приводит к существенному ускорению диффузионной гомогенизации порошковой смеси.

Экспериментальная проверка результатов численного расчета была проведена на системе Cu–Ni [72]. На рис. 9 представлены фрагменты дифрактограмм смеси из ММЧ меди и никеля, полученных методом ЭИД. Видно, что с увеличением времени механической обработки расстояние между дифракционными линиями меди и никеля уменьшается, что свидетельствует о соответствующей интенсификации диффузионных процессов.

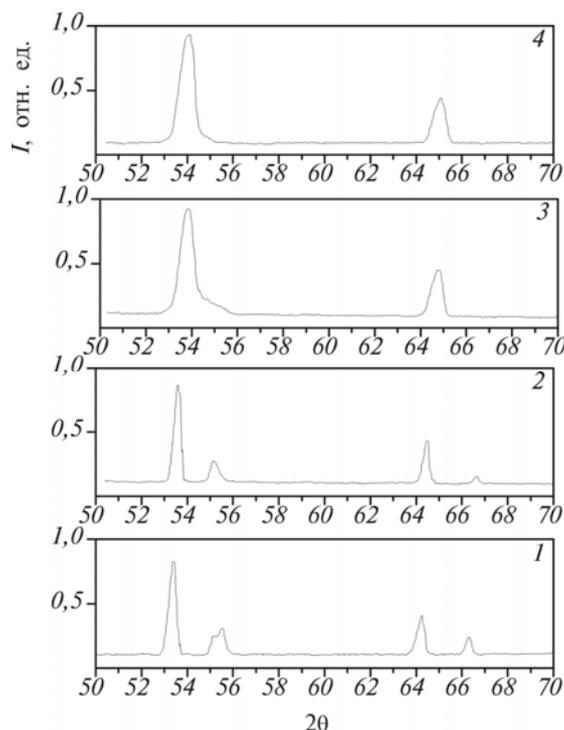
В последние годы для создания материалов с новыми повышенными эксплуатационными характеристиками все большее распространение получают методы, основанные на интенсивном механическом воздействии на вещество. К этим методам в первую очередь следует отнести механическую обработку в шаровых мельницах и



**Рис. 9.** Фрагменты дифрактограмм смеси из ММЧ меди и никеля после отжига при 973 К в течение 60 мин (1), а также после отжига в течение 30 мин, последующего механического перемешивания в течение 5 мин (2), 10 мин (3) и 15 мин (4) и дополнительного отжига при 973 К в течение 30 мин.

интенсивную пластическую деформацию под высоким давлением [73–74].

Совсем недавно появились работы, в которых высокая интенсивность механической обработки достигается использованием комбинированных методов воздействия на обрабатываемый материал. Так, авторы [75–76] в рабочую камеру шаровой мельницы дополнительно вводили ультразвуковые колебания. Было показано, что такое комбинированное воздействие существенно ускоряет кинетику диффузионных процессов и твердофазных реакций в обрабатываемых материалах, что позволяет значительно сократить время механической обработки. В работе [77] сделана попытка использовать еще одну возможность для увеличения интенсивности механического воздействия на обработанный материал — наложение магнитного поля. На рис. 10 представлены фрагменты дифрактограмм смеси из ММЧ Cu, Ni и Fe в исходном состоянии и после различных видов обработки в течение 7 ч. Из рисунка следует, что после ультразвуковой обработки смеси из ММЧ в ультразвуковой



**Рис. 10.** Фрагменты дифрактограмм смесей из ММЧ меди, никеля и железа в исходном состоянии (1) и после различных видов обработок в течение 7 ч: в шаровой мельнице (2), шаровой мельнице с ультразвуком (3) и в шаровой мельнице с ультразвуком и в магнитном поле (4).

мельнице, как с приложением, так и без приложения магнитного поля имеет место не только уширение рентгеновских линий, но и их смещение. При этом увеличение времени ультразвуковой обработки приводит к значительному уменьшению интенсивности линий Fe и Ni на дифрактограммах, а после 7 ч ультразвуковой обработки в магнитном поле или 12 ч без магнитного поля они полностью исчезают (см., например, дифрактограмму 4 на рис. 10). Для сравнения на рис. 10 приведен также фрагмент дифрактограммы порошковой смеси, обработанной в шаровой мельнице без применения ультразвука (поз. 2), из которого видно, что в этом случае имеет место лишь незначительное уширение рентгеновских линий, как при чисто кавитационном воздействии.

Хорошо известно, что наложение магнитного поля, от которого зависит наличие и протяженность доменных границ в ферромагнитном материале, может оказывать существенное влияние на подвижность дислокаций и изменение их плотности [78–80]. Это обусловлено тем, что, как и другие поверхностные дефекты, границы

доменов являются местами повышенной концентрации примесных атомов и стопорами для движения дислокаций. Смещение границ доменов при наложении магнитного поля способствует освобождению застопоренных дислокаций и снижению напряжения течения при пластической деформации. Это явление, получившее в литературе название магнитопластического эффекта, приводит к разрушению материалов [78–80], изменению их электросопротивления, кинетики рекристаллизации и др. [81–83].

В завершении этой части обзора, следует отметить, что ММЧ могут существенно отличаться по структуре и свойствам от массивных объектов. Это обусловлено как размерным фактором, так и большей скоростью охлаждения, что позволяет получать даже чистые металлы (например, Ni и Ta) в аморфном состоянии. С термодинамической точки зрения ММЧ находятся в крайне неравновесном состоянии, что обуславливает их высокую диффузионную активность и склонность к различным релаксационным процессам — рекристаллизации, коагуляции, коалесценции, произвольному спеканию и др.

#### 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ММЧ

Электронные состояния ММЧ по сравнению с массивными материалами модифицируются благодаря двум следствиям в конечности размеров системы: большому отношению числа поверхностных атомов к числу атомов, находящихся в объеме частиц, и дискретности энергетических уровней [2–4, 7–8].

Экспериментальные исследования формирования электронной структуры ММЧ проводят с использованием методов рентгеновской и оже-спектроскопии. Для иллюстрации возможностей метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии рассмотрим экспериментальные данные, полученные при рентгеноспектральном исследовании электронной структуры ММЧ никеля. Эта методика позволяет получать важную информацию о строении энергетических зон, зарядовых и спиновых состояний атомов в составе разнообразных соединений. Исследуемые нами ультрадисперсные порошки никеля были получены с использованием метода ЭВП в этиловом спирте при удельной мощности 20 МВт и длительности импульса порядка 1 мс.

На рис. 11 представлена дифрактограмма от ММЧ никеля в исходном состоянии. На дифрактограмме присутствуют линии от чистого никеля и ГЦК-фазы с увеличенным по сравнению с чистым никелем параметром решетки. Последняя фаза возникает вследствие насыщения ММЧ никеля водородом в процессе их получения [84].

Основная цель проводимого рентгеноспектрального исследова-

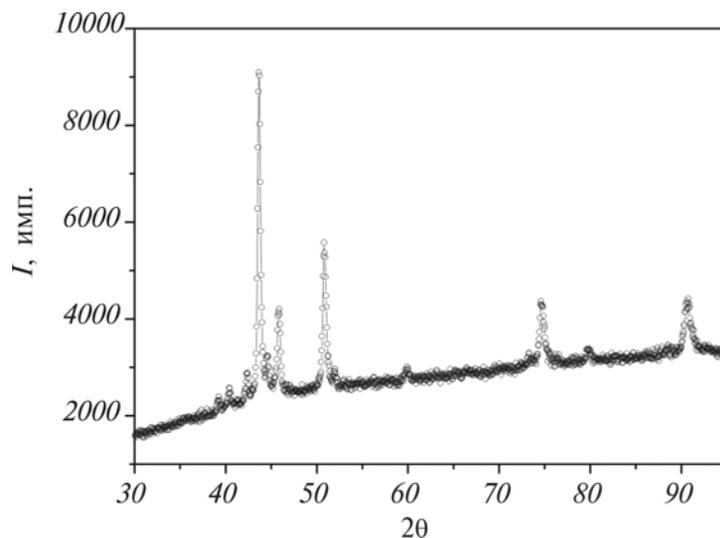
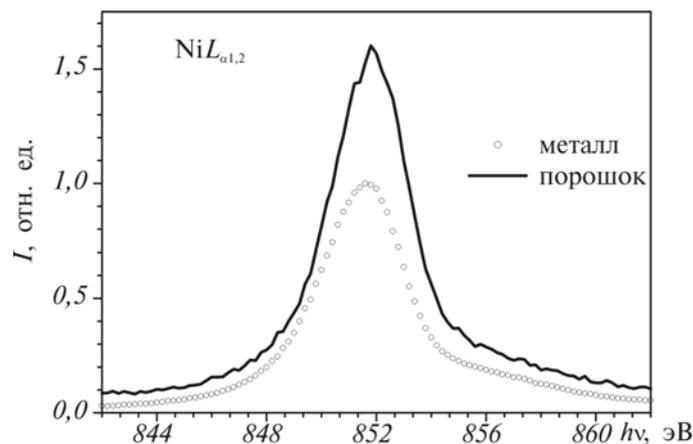


Рис. 11. Дифрактограмма ММЧ Ni, полученных методом ЭВП в этаноле. Исходное состояние,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

ния заключалась в сравнительном исследовании структуры  $\text{NiL}_{\alpha_{1,2}}$ -полос, полученных от массивного образца металлического никеля и никеля в составе ультрадисперсного порошка. При этом в качестве внутреннего стандарта использована внутренняя  $\text{NiL}_I$ -линия с интенсивностью, независимой от эффектов химической связи [85]. Нормировка интегральных интенсивностей рентгеновских спектров атомов на интегральную интенсивность этой линии позволяет перейти к абсолютным интенсивностям спектров и тем самым проводить сравнительный анализ данных. В свою очередь с использованием рентгеновских  $\text{OK}_{\alpha_{1,2}}$ -спектров в настоящей работе решалась попутная задача по установлению присутствия в исследуемых порошках кислорода.

Рентгеновские флуоресцентные  $\text{NiL}_{\alpha_{1,2}}$ -,  $\text{NiL}_I$ - и  $\text{OK}_{\alpha_{1,2}}$ -спектры зарегистрированы на приборе САРФ-1 с медным анодом, кристаллом анализатором RbAP (межплоскостное расстояние 13,068 Å) и проточным пропорциональным аргон-метановым счетчиком импульсов, используемым в качестве детектора излучения. Разрешение прибора для  $\text{NiL}_{\alpha_{1,2}}$ - и  $\text{OK}_{\alpha_{1,2}}$ -полос составило ~ 0,2 эВ. В соответствии с дипольными правилами отбора полоса никеля отображает его валентные 3d- и 4s-электроны. Плотность Ni4s-электронов в соединениях при этом оказывается весьма малой и по этой причине  $\text{NiL}_{\alpha_{1,2}}$ -спектр отображает практически в чистом виде Ni3d-электроны. Отметим также, что  $\text{OK}_{\alpha_{1,2}}$ -полоса, в свою очередь, характеризует энергетическое распределение валентных O2p-электронов в том или



**Рис. 12.** Рентгеновские эмиссионные спектры Ni, полученные от массивного образца (металл) и ММЧ (порошок). Максимум спектра металлического никеля нормирован на единицу, площади под обеими кривыми нормированы на площадь внутренней  $NiL_{\alpha_1}$ -линии постоянной интенсивности.

ином оксиде.

Интенсивность последней, полученной от ультрадисперсного порошка никеля, оказалась практически фоновой (несколько импульсов в секунду), что указывает на весьма малое присутствие, если таковое и есть, кислорода в составе ММЧ никеля, полученных по описанной выше методике. Что касается полос никеля, изображенных на рис. 12, то при переходе от металлического никеля к порошку они испытывают существенные изменения. Во-первых, четко фиксируются дополнительные особенности в структуре полосы никеля, полученной от порошка. Этот факт свидетельствует о перестройке энергетических зон при переходе от массивного образца никеля к его нанопорошку. Во-вторых, как видно из обсуждаемого рисунка абсолютная интенсивность  $NiL_{\alpha_{1,2}}$ -полосы при упомянутом переходе существенно возрастает, что указывает на повышение электронной плотности на атомах никеля в составе порошка. В качестве возможных причин такого возрастания можно указать на следующие: уменьшение межатомных (никель–никель) расстояний в порошке и (либо) наличие гидридной фазы никеля в порошке, образуемой при испарении никелевой проволоки в этаноле. Причем в последнем случае должна наблюдаться протонизация атомов водорода в этой фазе. Переход от массивного образца никеля к порошку сопровождается и заметным (0,2 эВ) уменьшением ширины  $NiL_{\alpha_{1,2}}$ -полосы на ее полувысоте, что свидетельствует об уменьшении неспаренной  $3d$ -электронной плотности на атомах никеля в составе порошка.

Таким образом, переход от массивного образца никеля к порошку, получаемому путем испарения никелевой проволоки под действием электрического разряда в этиловом спирте, сопровождается изменениями в строении энергетических зон, повышением электронной плотности на атомах никеля и уменьшением неспаренной спиновой  $3d$ -электронной плотности на атомах никеля в составе порошка.

## 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ММЧ

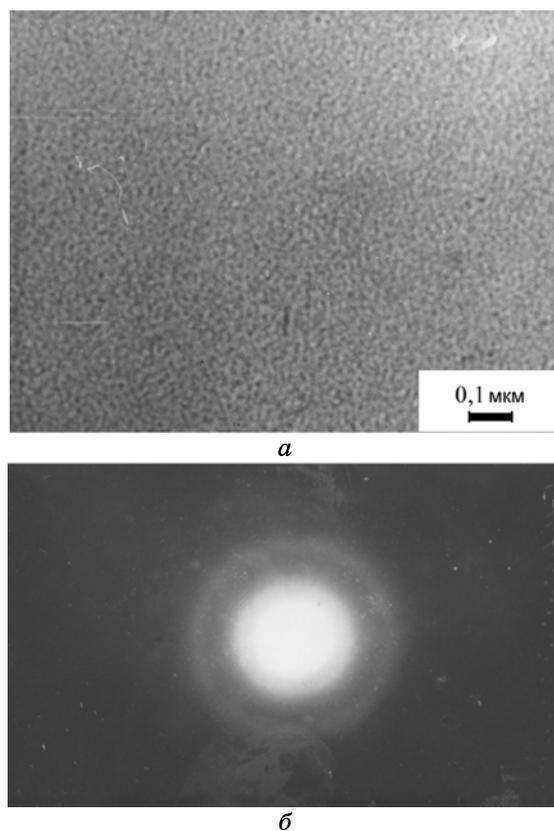
В данном разделе будут обсуждены результаты исследования структуры и стабильности ММЧ Та и Ni (Ni–Cr), полученных методом ЭВП и нанесенных на различные металлические подложки. Последнее обусловлено тем, что необходимо было выяснить эффективность использования ММЧ Та в малогабаритных танталовых конденсаторах с целью повышения активной поверхности их катодов, а ММЧ Ni — как покрытия для залечивания микродефектов на поверхности лопаток ГТД [61, 64, 67].

### 5.1. ММЧ тантала и его применение в катодном узле электролитического конденсатора

Вначале рассмотрим этот вопрос на примере ММЧ чистого Та, полученных методом ЭВП. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что в исходном состоянии ММЧ имеют аморфную структуру (рис. 13). На это указывает наличие широкого гало на электронограмме. Оценка среднего размера ММЧ Та дает величины 1–2 нм. Известно, что аморфное состояние является метастабильным и при нагреве переходит в стабильное кристаллическое. Представляло интерес исследовать стабильность ММЧ Та, нанесенных на металлическую подложку. В качестве подложки использовали сэндвичи из стали 12Х18Н10Т с электролитически осажденным слоем Та толщиной примерно 50 мкм. ММЧ Та наносили на такие подложки методом центрифугирования, при этом толщина слоя составляла 5–10 мкм.

Исследования характера кристаллизации аморфных ММЧ после выдержки при комнатной температуре показало, что она носит взрывной характер. Известно, что это происходит, когда нарушается баланс между выделяющимся при кристаллизации теплом и его отводом. Ограниченный теплоотвод вызывает сильный разогрев фазовой границы, способствующий росту кристаллов с повышенной по сравнению с изотермическими условиями скоростью.

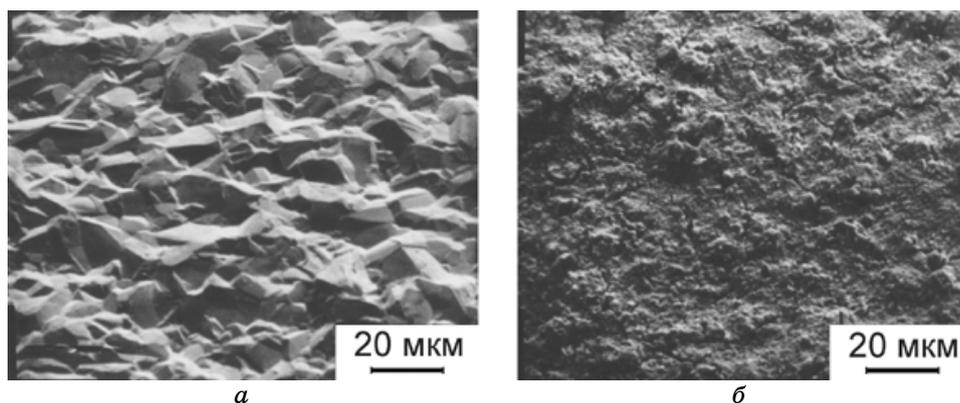
Анализ фазового состава ММЧ Та, нанесенных на подложки, осуществленный рентгенографическим методом, показал наличие,



**Рис. 13.** Электронная микрофотография (а) и микродифракция (б), полученные от ММЧ Та в исходном состоянии.

наряду с чистым Та, его карбида ТаС с ГЦК-решеткой и постоянной решетки  $a = 0,4447$  нм. Причем количество ТаС в ММЧ достаточно велико. Как показал анализ рентгенограмм ММЧ в исходном состоянии соотношение чистого Та и его карбида составляет 1:6. Морфология ММЧ, нанесенных на подложку из нержавеющей стали с промежуточным слоем из электролитического тантала, представлена на рис. 14, на котором видны как отдельные ММЧ, так и их конгломераты.

Технология изготовления электролитических танталовых конденсаторов требует проведения высокотемпературных отжигов ММЧ Та, нанесенных на подложку из нержавеющей стали. С целью закрепления кристаллических ММЧ Та на подложке они подвергались отжигу в интервале температур 273–1773 К в течение 1 ч в вакууме или в атмосфере аргона. Ранее была показана возможность твердофазных реакции ММЧ Ni с подложкой из меди, полученных

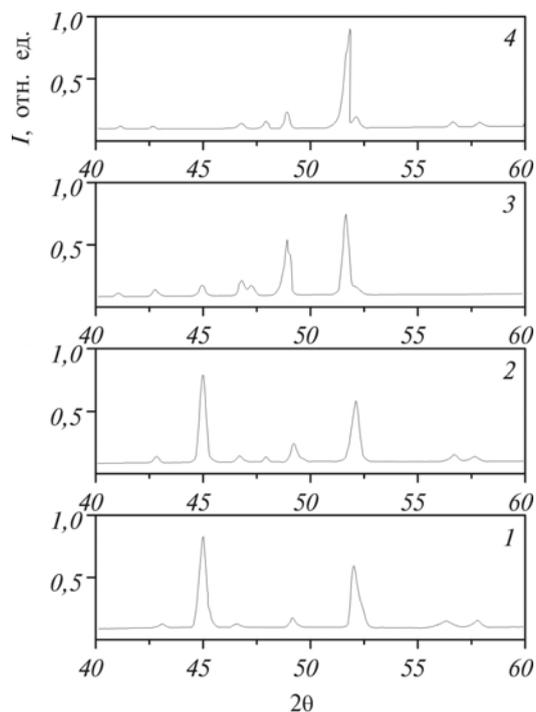


**Рис. 14.** Сканирующая электронная микроскопия поверхности из нержавеющей стали с нанесенным слоем из ММЧ Та.

методом ЭИД, с образованием твердого раствора при температурах, более низких, чем это следует из диаграммы состояний [9]. В данном случае исследовали особенности твердофазных реакций при наличии промежуточного слоя Та. При этом о протекании таких реакций судили по изменению фазового состава на основании данных рентгеновского анализа (подробнее твердофазные реакции в схеме «ММЧ–подложка» рассмотрены в разделе 3 данной работы). Фрагменты рентгенограмм от ММЧ Та, нанесенных на нержавеющую сталь и отожженных при температурах 1373–1673 К, представлены на рис. 15.

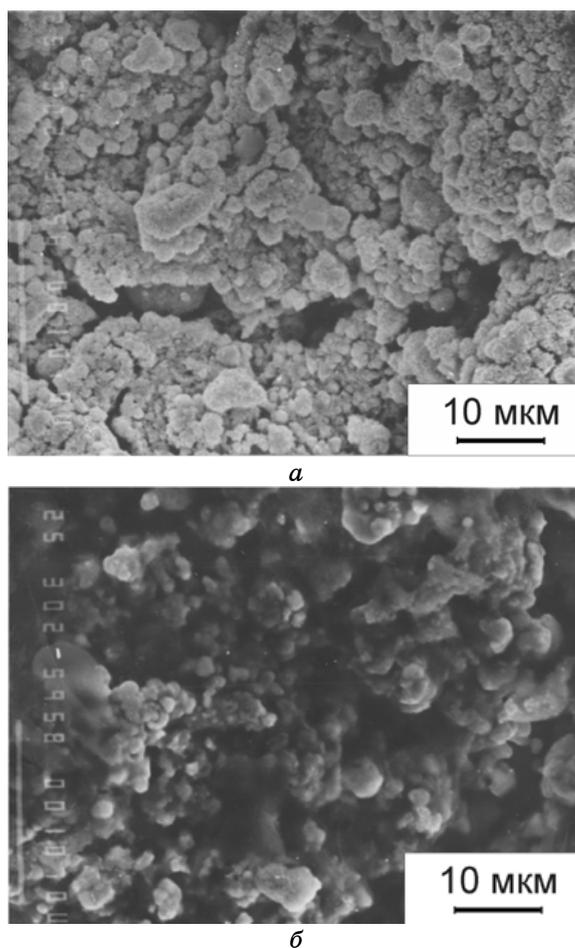
Исследования показали, что до температуры 1373 К фазовый состав нанесенных ММЧ практически не изменяется. Отжиг ММЧ, нанесенных на подложку из нержавеющей стали с промежуточным слоем из Та, при температурах выше 1373 К, как показали данные рентгеновского фазового анализа (рис. 15), приводит к изменению фазового состава ММЧ. Это свидетельствует о протекании твердофазных реакций в системе ММЧ тантала и подложка. Действительно, после отжига при 1673 К, 1 ч отражения от исходных ММЧ Та на рентгенограммах отсутствуют и наблюдаются только рефлексы от двух твердых растворов с ОЦК-решетками, один из которых является твердым раствором Ti–23,0 Та (ат. %) ( $a_1 = 0,328$  нм) [86, 87], а второй, по-видимому, твердым раствором Та с Ni и Cr ( $a_2 = 0,3163$  нм) [88, 89].

Морфология ММЧ, нанесенных на подложку с промежуточным слоем и без него, и отожженных при 1573 и 1673 К, представляет собой крупные агрегаты ММЧ со средним размером около мкм, являющиеся твердыми растворами Та с элементами подложки (рис. 16). При этом наличие промежуточного слоя вызывает огрубление частиц.



**Рис. 15.** Фрагменты дифрактограмм от ММЧ Та, нанесенных на нержавеющую сталь с промежуточным слоем Та, в исходном состоянии (1) и после отжигов при 1373 (2), 1573 (3) и 1673 К (4).

ММЧ Та, полученные ЭВП методом, были использованы для конструирования нового катодного узла электролитического танталового конденсатора с применением объемно-пористых структур, состоящих из смеси ММЧ чистого тантала и его карбида [89]. Известно, что создание развитой поверхности электродов электролитических конденсаторов должно приводить к существенному увеличению их емкости [90]. В новой конструкции (рис. 17) катод конденсатора представлял собой корпус из нержавеющей стали (позиция 1), внутренняя поверхность которого покрыта антикоррозионным слоем из электролитического Та (позиция 2) толщиной 30–50 мкм, на который было нанесен слой (5–7 мкм) из ММЧ Та + ТаС (позиция 3). Спекание ММЧ осуществляли при температуре 1073 К, 30 мин. При более высоких температурах происходило существенное укрупнение ММЧ и начинались твердофазные реакции, что сказывалось на ухудшении емкостных свойствах конденсатора. Так, повышение температуры спекания до 1673 К вызывало оплавление ММЧ и их агрегатов, которое вело к исчезновению развитой поверхности. Предварительные измерения удельной электрической емкости по-

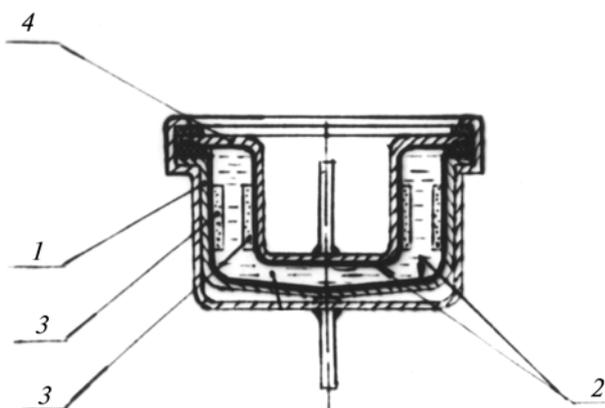


**Рис. 16.** Морфология поверхности из ММЧ Та, нанесенных на нержавеющую сталь с промежуточным слоем Та, после отжигов при 1573 (а) и 1673 К (б).

казали, что она может достигать величин до 1 Ф/г [89].

## 5.2. ММЧ никеля и их практическое использование

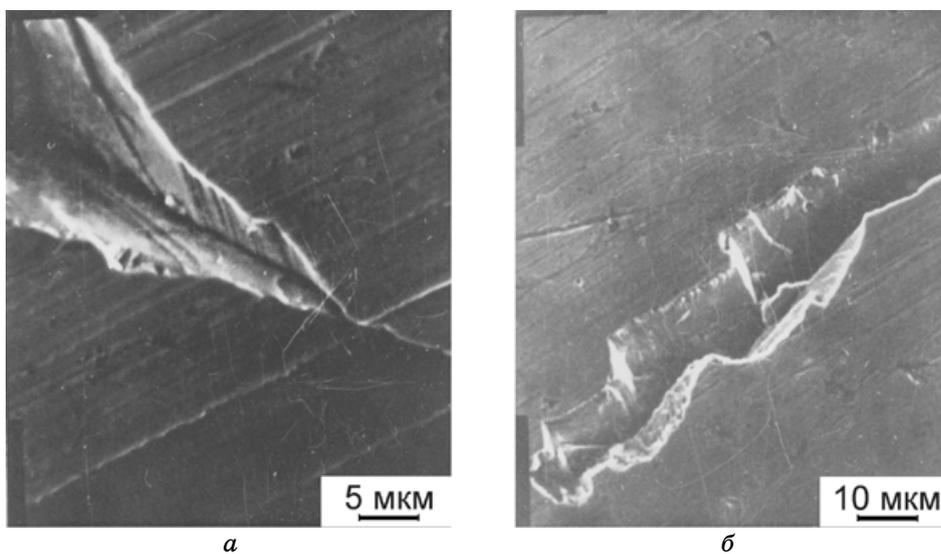
Методом ЭВП получали ММЧ никеля [64]. Электронно-микроскопическое исследование показало, что форма частиц сферическая, а их средний размер в зависимости от режима получения (энергии в импульсе и типа рабочей среды) составляет менее 10 нм (рис. 2). Так, ММЧ, полученные в этаноле (рис. 2, а) по-видимому, аморфны и их размер составляет несколько нм, о чем свидетельствует наличие гало на электронограмме. ММЧ, полученные в воде — кристал-



**Рис. 17.** Общий вид электролитического танталового конденсатора с новой конструкцией катодного узла.

лические и их средний размер достигает уже десятков нм (рис. 2, б). В процессе их выдержки при комнатной температуре они начинают агломерировать, причем в воде с меньшей скоростью, чем в высушенном состоянии (рис. 2, в, г). Рентгеновский фазовый анализ показал, что некоторые аморфные ММЧ никеля содержат до 50% карбидов, а кристаллические — 10–50% оксидов.

С целью исследования структурной стабильности ММЧ никеля их отжигали в аргоне в течение 30 мин при температурах 373–1173



**Рис. 18.** Микродефекты поверхности лопаток.

К. Показано, что отжиги до температуры 573 К не приводили к изменению структуры или состава ММЧ. Свыше 673 К начинают исчезать на рентгенограммах отражения карбидов и оксидов и после отжига при 973 К ММЧ состояли практически из чистого никеля.

Проблема повышения долговечности газотурбинных двигателей (ГТД) воздушного и водного транспорта непосредственно связана с повышением ресурса устойчивой работы их лопаток. Это обусловлено во многом состоянием их поверхности. Известно, что лопатки ГТД на поверхности могут содержать различные дефекты: поры, микроскопические трещины и т. д. Нанесение обычных покрытий не позволяет залечить особенно мелкие дефекты, что приводит к сохранению под покрытием скрытых полостей. Нами было проведено поисковое исследование по «залечиванию» дефектов на снятых с ГТД разрушенных лопатках, забракованных по свечению люминофора. В этих лопатках разрушение, в основном, происходило по радиусу перехода первого зуба в ножку замка.

Методом растровой микроскопии было установлено, что на поверхности лопатки в этом районе присутствуют трещины и следы хрупкого разрушения на поверхности замка (рис. 18). После нанесения ММЧ аморфного никеля в пастообразном состоянии сразу же наблюдалась лавинообразная его кристаллизация, в результате которой возникают крупные агрегаты кристаллических частиц никеля (рис. 19). Во избежание этого явления были проведены экспери-

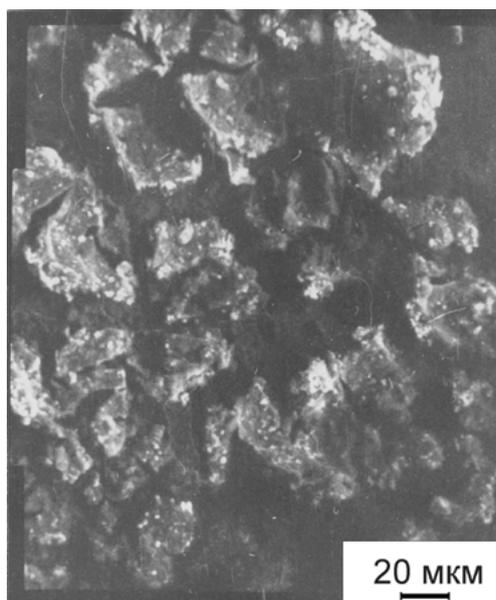
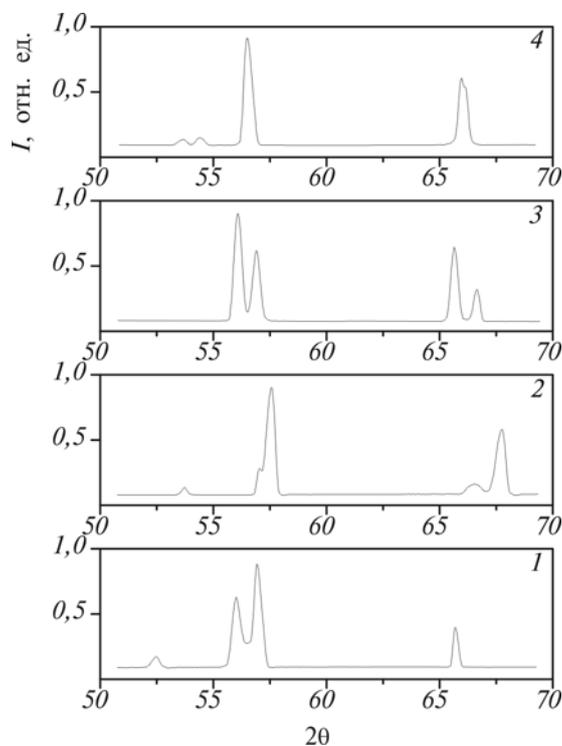


Рис. 19. Поверхность лопаток после нанесенного слоя из ММЧ никеля.

менты по нанесению ММЧ никеля на лопаточный материал ЖС6К с последующим высокотемпературным отжигом. Для этого на подложку наносили покрытия из ММЧ никеля разного фазового состава: кристаллический Ni, содержащий около 10% оксидов — № 1; кристаллический Ni, содержащий около 50% оксидов — № 2 и аморфный Ni, содержащий около 50% карбидов — № 3.

Исследования показали, что после отжига при 1173 К в аргоне покрытия № 2 с или при 1273 К в вакууме покрытия № 3 с подложкой из сплава ЖС6К твердофазные реакции протекают наиболее активно. Это видно из фрагментов дифрактограмм, на которых дублет от покрытия и подложки заменяется синглетом от твердого раствора никеля со сплавом ЖС6К (рис. 20).

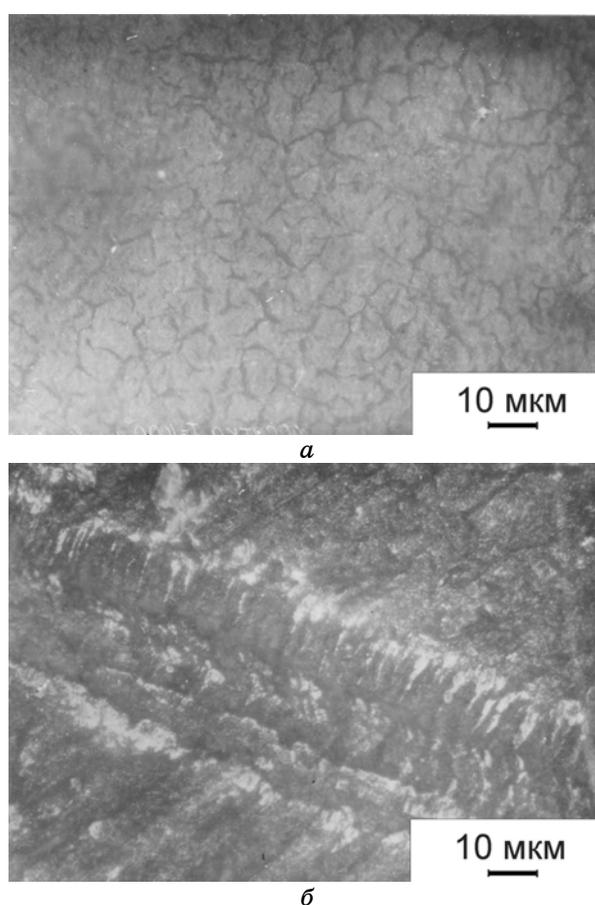
В этом случае оксиды или карбиды никеля исчезают и, по-видимому, образующиеся при этом ММЧ никеля *in situ* активно включаются в твердофазные реакции. Действительно, иногда для сохранения высокой дисперсности ММЧ в процессе получения их



**Рис. 20.** Фрагменты дифрактограмм образцов из сплава ЖС6К с нанесенным слоем из ММЧ никеля № 1 (1), № 2 (2) и № 3 (3) после отжига в аргоне при 1173 К и с нанесенным слоем из ММЧ никеля № 3 после отжига при 1273 К в вакууме (4).

специально окисляют, чтобы предотвратить их стремление к агломерации и возгоранию [7, 91–92]. Разложение оксидных и карбидных слоев на поверхности ММЧ никеля в процессе их термообработки приводит к исчезновению диффузионных барьеров между ММЧ и подложкой, что способствует протеканию твердофазных реакций. Возможно, именно по этой причине образцы № 2 и № 3 в результате высокотемпературной термообработки оказались наиболее активными в процессе твердофазных реакций. Полученные данные позволили выбрать режимы термообработки и составы ММЧ для осуществления покрытия лопаток ГТД.

На рис. 21 показана поверхность замка лопатки после покрытия ММЧ никеля и термообработки и без него. Видно, что наличие термообработанного покрытия существенно улучшает состояние по-



**Рис. 21.** Участки поверхности замка лопатки после термообработки без нанесенного слоя (б) и с нанесенным слоем (а) из ММЧ никеля.

верхности замка лопатки.

Таким образом, нанесение покрытия из ММЧ никеля на детали лопатки ГТД с последующей термообработкой может существенно улучшить состояние их поверхности не только за счет высокой дисперсности ММЧ, но и в результате протекания твердофазных реакций, обеспечивающих прочность покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ММЧ, полученные методом электрического взрыва проводников и электроискрового диспергирования имеют сферическую форму и размеры в интервале 1–1000 нм. Кроме чистых металлов они содержат их соединения с продуктами разложения рабочей среды (оксиды, карбиды, гидриды и др.) в зависимости от способа получения. Переход от массивных образцов к ультрадисперсным порошкам сопровождается изменениями в их атомном и электронном строении. Магнитные свойства ансамбля ММЧ имеют особенности, обусловленные их размером и фазовым составом. Температурные интервалы протекания твердофазных реакций в слоях из ММЧ, нанесенных на металлическую подложку, сдвинуты в сторону более низких температур по сравнению с соответствующими массивными материалами.

Использование покрытий из ММЧ Та, нанесенных на электроды малогабаритного электролитического конденсатора, приводит к существенному увеличению его удельных характеристик. Покрытия из ММЧ никеля, нанесенные на рабочие поверхности лопаток ГТД, позволяют эффективно залечивать микродефекты, что значительно увеличивает их рабочий ресурс.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Морохов, Л. И. Трусков, С. П. Чижик, *Ультрадисперсные металлические среды* (Москва: Атомиздат: 1977).
2. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1982).
3. С. А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Киев: Наук. думка: 1985).
4. Ю. И. Петров, *Кластеры и малые частицы* (Москва: Наука: 1986).
5. И. Д. Морохов, Л. И. Трусков, В. Н. Лаповок, *Физические явления в ультрадисперсных средах* (Москва: Энергоатомиздат: 1984).
6. И. Д. Морохов, В. И. Петинков, Л. И. Трусков, В. Ф. Петрунин, *УФН*, **133**: 653 (1981).
7. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001), т. 1.
8. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2001), т. 2.

9. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 36 (1997); К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 3: 68 (1997).
10. В. Г. Трубачев, К. В. Чуистов, В. Н. Горшков, А. Е. Перекос и др., *Способ получения металлических порошков*, 1639892 СССР. МКИ, В22, F9/02, 9/14: Открытия и изобрет., 1991, № 13, с. 11.
11. А. Е. Berkowitz and J. L. Walter, *Mater. Sci. and Eng.*, **55**: 275 (1982).
12. А. А. Щерба, *Технич. электродинамика*, № 6: 45 (1989).
13. Ю. А. Котов, *Перспективные материалы*, № 4: 79 (2003).
14. А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, *Праці ІЕД НАНУ, Електроенергетика*, № 2: 66 (Київ: Вид-во ІЕД НАНУ: 1999).
15. W. F. Brown, *Phys. Rev.*, **105**, No. 5: 1479 (1957).
16. H. Amar, *Phys. Rev.*, **111**, No. 1: 149 (1958).
17. А. Е. Петров, В. И. Петин, В. В. Шевченко, *ФТТ*, **14**, № 10: 3031 (1972).
18. Е. В. Штольц, М. Я. Ген, И. В. Еремина и др., *ФММ*, **24**, вып. 2: 220 (1967).
19. F. Softe and W. Horsten, *Z. Phys. B*, **42**: 47 (1981).
20. A. Hahn, *Ann. Phys. B*, **11**: 277 (1963).
21. А. Е. Петров, В. Д. Раджула, *Тез. докл. Всесоюз. конф по физике магн. явлений* (Харьков, сентябрь 1978).
22. W. Hellental, *Z. Phys. B*, **42**: 47 (1981).
23. К. В. Чуистов, *Старение металлических сплавов* (Киев: Наук. думка: 1985).
24. В. В. Кокорин. *Мартенситные превращения в неоднородных твердых растворах* (Киев: Наук. думка: 1987).
25. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, *Письма в ЖЭТФ*, **27**, вып. 9: 500 (1978).
26. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, *ФММ*, **54**, вып. 4: 826 (1982).
27. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, К. В. Чуистов, *ФММ*, **43**, вып. 5: 966 (1977).
28. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, Т. В. Ружицкая и др., *ФММ*, **96**, вып. 5: 1 (2003).
29. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, *Письма в ЖЭТФ*, **29**, вып. 1: 665 (1979).
30. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, *ФММ*, **48**, вып. 4: 750 (1979).
31. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, В. В. Полотнюк и др., *ФММ*, **54**, вып. 1: 48 (1982).
32. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, А. Е. Перекос, *ФММ*, **49**, вып. 2: 431 (1980).
33. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, С. В. Черепов, В. А. Черненко, *ФММ*, **61**, вып. 4: 812 (1988).
34. В. П. Щербаков, В. В. Щербакова, *ФТТ*, **20**, № 12: 3732 (1978).
35. В. П. Щербаков, *ФММ*, **48**, № 6: 1134 (1979).
36. Р. С. Гехт, В. А. Игнатенко, *Изв. АН СССР. Сер. Физ.*, **44**, № 7: 1362 (1980).
37. М. В. Медведев, *ФММ*, **88**, № 1: 9 (1999).
38. Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев, *ФММ*, **93**, № 1: 5 (2002).
39. М. В. Медведев, *ФММ*, **93**, № 3: 20 (2002).
40. Е. З. Мейлихов, Р. Я. Фаргетдинова, *ЖЭТФ*, **121**, вып. 4: 875 (2002).
41. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, Т. В. Ефимова и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 5: 627 (2001).
42. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, Т. В. Ружицкая и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 5: 949 (2001).
43. Р. Бозорт, *Ферромагнетизм* (Москва: Изд-во иностр. лит.: 1956).
44. В. Т. Черепин, *Экспериментальная техника в физическом металловедении*

- нии (Киев: Техника: 1986).
45. D. L. Веке, *Cryst. Res. Technol.*, **33**, No. 7–8: 1039 (1998).
  46. Т. В. Ефимова, А. Е. Перекос, И. В. Золотаревский, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 9: 7 (2003).
  47. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
  48. Л. И. Трусов, В. И. Новиков, И. П. Арендьева и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **50**, № 8: 1593 (1960).
  49. Г. В. Иванов, Н. А. Яворский, Ю. А. Котов и др., *ДАН СССР*, **275**, № 4: 873 (1989).
  50. Л. И. Трусов, Ю. А. Воскресенский, И. А. Репин и др., *Порошк. металлургия*, № 7: 17 (1989).
  51. В. И. Новиков, С. В. Свирида, Л. И. Трусов и др., *Металлофизика*, **6**, № 4: 97 (1984).
  52. В. В. Богданов, Л. Н. Парицкая, *Порошк. металлургия*, № 1: 13 (1990).
  53. Л. Н. Парицкая, *УФЖ*, **30**, № 4: 615 (1985).
  54. В. И. Новиков, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок, Т. П. Гелейшвили, *Порошк. металлургия*, № 7: 39 (1983).
  55. Л. Н. Парицкая, *Порошк. металлургия*, № 11: 44 (1990).
  56. В. И. Новиков, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок и др., *Порошк. металлургия*, № 5: 28 (1984).
  57. В. Г. Грязнов, В. И. Новиков, Л. И. Трусов, *Поверхность*, № 1: 133 (1986).
  58. С. С. Горелик, М. С. Блантер, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 2: 90 (1982).
  59. Б. С. Бокштейн, *Диффузия в металлах* (Москва: Металлургия: 1986).
  60. Л. Н. Парицкая, *Порошк. металлургия*, № 6: 28 (1984).
  61. К. В. Чуистов, В. Г. Турбачёв, А. Е. Перекос, *Металлофизика*, **13**, № 3: 109 (1991).
  62. И. В. Тананаев, В. Б. Федоров, Л. В. Малюков и др., *ДАН СССР*, **283**, № 6: 1364 (1985).
  63. D. W. Pashley, M. G. Stowell, and M. H. Jacobs, *Phil. Mag.*, No. 10: 127 (1964).
  64. К. В. Чуистов, В. Г. Турбачёв, А. Е. Перекос и др., *Металлофизика*, **10**, № 1: 118 (1988).
  65. В. И. Новиков, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок, Т. П. Гелейшвили, *Порошк. металлургия*, № 3: 29 (1984).
  66. А. М. Дураченко, А. Н. Жиганов, В. Н. Лаповок и др., *ФММ*, **61**, вып. 5: 873 (1986).
  67. В. П. Залуцкий, Т. В. Ефимова, А. Е. Перекос и др., *Металлофизика*, **10**, № 3: 117 (1988).
  68. V. Lesage, A. M. Huntz, and P. Lacombe, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, No. 8: 705 (1981).
  69. С. М. Клоцман, А. Н. Тимофеев, Т. С. Трахтенберг, *ФТТ*, **14**, № 3: 894 (1972).
  70. Г. В. Луценко, А. Е. Перекос, А. М. Гусак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 6: 73 (2000).
  71. А. М. Гусак, Г. В. Луценко, *Порошк. металлургия*, № 11–12: 41 (1999).
  72. А. Е. Перекос, Т. В. Ружицкая, Г. В. Луценко, *Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки*, вип. 19: 19 (2000).
  73. А. И. Монохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев, А. В. Ревякин, *Аморфные сплавы* (Москва: Металлургия: 1984).
  74. А. В. Добрамыслов, Р. В. Чурбачев, В. А. Елькин, *ФММ*, **87**: 59 (1999).

75. J. Foct, A. Kozlov, A. Perekos, and R. S. Figuliredo, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**: спец. вып.: 211 (2001).
76. A. Kozlov, A. Perekos, V. Zalutskii, and A. Ustinov, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**: спец. вып.: 220 (2001).
77. Г. И. Прокопенко, К. В. Чуистов, А. В. Козлов и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 171 (2003).
78. В. К. Аксенов, И. А. Гиндин, Е. И. Друинский и др., *ФНТ*, **3**, № 7: 248 (1980).
79. В. В. Полотнюк, Т. В. Ефимова, *УФЖ*, **26**, № 7: 1149 (1981).
80. В. Ф. Белостроцкий, *ФНТ*, **6**, № 2: 248 (1980).
81. В. Ф. Белостроцкий, Л. Г. Янко, *Металлофизика*, **6**, № 1: 94 (1984).
82. И. Я. Дехтяр, Т. В. Дуброва, В. В. Полотнюк, *Структура и свойства металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1968).
83. К. В. Чуистов, А. Е. Перекос, В. П. Залуцкий и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **18**, № 8: 18 (1995).
84. В. П. Залуцкий, Е. А. Клиндухов, Н. С. Кобзенко и др., *Металлофизика*, **13**, № 2: 35 (1991).
85. В. В. Немошкаленко, В. Н. Уваров, А. Н. Яреско, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 3: (1997).
86. О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль, *Кристаллическая структура металлов и сплавов. Справочник: Структура и свойства металлов и сплавов* (Киев: Наук. думка: 1986).
87. P. Nash, *D. R. F. West Metal. Sci.*, **17**, No. 2: 99 (1983).
88. J. H. Auld and N. E. Ryan, *J. Less-Common Met.*, **3**: 221 (1961).
89. В. Г. Трубачев. *Структурные и фазовые превращения в тонких слоях ультрадисперсных частиц никеля и тантала, полученных со сверхвысокими скоростями охлаждения* (Автореферат канд. дис.) (Киев: Ин-т металлофизики АН Украины: 1992).
90. Д. М. Троттер, *В мире науки*, № 9: 50 (1988).
91. И. Ш. Норматов, Н. Шерматов, У. Мирсаидов, Р. Н. Имомов, *Неорг. материалы*, **37**, № 10: 1180 (2001).
92. А. П. Ильин, А. А. Громов, Д. В. Тихонов, *Перспективные материалы*, № 2: 95 (2003).