

УДК 517.958:531.12

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, ОЦЕНКА ИХ СВОЙСТВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АВИАСТРОЕНИИ

© 2012 Е. Ю. Гамлицкий¹, А. В. Гелиев^{1,2}, В. Н. Семенов^{1,2}¹Московский физико-технический институт, г. Жуковский²Центральный аэрогидродинамический институт (ФГУП "ЦАГИ"), г. Жуковский

На основе метода сильной связи определена зонная структура углеродной нанотрубки типа "zigzag". С использованием известного закона дисперсии для электронов и дырок получена зависимость электропроводности нанотрубки от ее температуры, радиуса и длины в предположении слабого внешнего постоянного электрического поля, направленного вдоль ее оси. По этим данным рассчитана мощность тепловыделения за счет диссипации электромагнитной энергии.

Зонная структура, нанотрубка, уравнение Шредингера.

Для обеспечения длительного функционирования технических объектов необходим учет воздействий на материал конструкции климатических факторов, таких как низкие и высокие температуры и их перепады, влажность и соленость среды эксплуатации, длительная солнечная радиация [1]. Многие из названных проблем актуальны для наземной и морской техники: судов, линий электропередач, мостов, буровых вышек и иных объектов. Особую остроту эти проблемы приобретают для летательных аппаратов (ЛА), в частности, для их внешней поверхности, для которой необходимо обеспечить также ряд специфических требований к характеристикам, таким как сохранение ламинарности пограничного слоя воздушного потока, устойчивость к обледенению, сплошность покрытий при больших деформациях, уровень электропроводности и других свойств, необходимых для создания конструкций, адаптирующихся к режиму полета [1], [2].

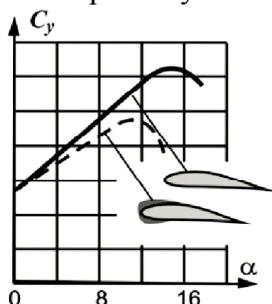


Рис. 1. Изменение подъемной силы профиля крыла при обледенении

Одной из актуальных проблем, связанных с обеспечением безопасности полета ЛА и сохранением приемлемых аэродинамических характеристик при низких температурах окружающей среды, является борьба с обледенением. Рисунок 1 демонстрирует характер изменения коэффициента подъемной силы профиля крыла C_y по углу атаки α при чистом крыле и его обледенении. Обледенение сильно изменяет характер обтекания крыла и оперения, приводит к преждевременному срыву потока и тем снижает аэродинамические характеристики ЛА, что даже может привести к потере управления. Особо интенсивно лед нарастает по вектору набегающего потока: на передних кромках несущих и управляющих поверхностей, воздухозаборниках, а также на лопастях винтов и лопатках движителей ЛА.

Знание физических зависимостей и констант для воды и ее кластеров, для поверхностей конструктивных материалов и защитных пленок и покрытий позволяет искать подходы к решению проблемы обледенения разнообразных видов техники расчетными и экспериментальными методами.

Нанопленочное покрытие эластомерных материалов

Одним из наиболее распространенных современных методов нанесения тонкопленочных покрытий является процесс, называемый ионным распылением, который

осуществляется за счет большого импульса летящих с высокой скоростью ионов металла, внедряющихся в слой частиц поверхности мишени. Конденсируясь на подложке, частицы образуют пленку. Ионное распыление является универсальным, поскольку позволяет получать пленки металлов (включая тугоплавкие), сплавов, полупроводников и полупроводниковых соединений, а также диэлектрические пленки. С использованием метода магнетронного распыления с помощью установок УРН75-Р3 и ОРТОРИЯ-9 на техническую резину наносились металлические и металлооксидные нанопленки. В качестве материала пленки использованы: углерод, оксид титана, медь, латунь. Толщина наращиваемой пленки варьировалась от 150 до 5000 Å°.

Развита технология нанесения нанопленок на резиновую подложку и эластомеры и изучены упругопрочностные, гистерезисные, адгезионно - усталостные и электрические свойства резиноподобных композитов, а также структура нанопленок.

Выявлено, что наноразмерные покрытия при больших деформациях по структуре и свойствам существенно отличаются от макроструктурного металлического покрытия. Скольжение кластеров (блоков из нанослоев) относительно друг друга сохраняет полное перекрытие площади упругой подложки металлом при больших относительных деформациях нанопленок (псевдоэластичность). При больших обратимых деформациях резины или

упругого пластика с нанесенной пленкой их внешний вид, величина адгезии и в значительной мере проницаемость не меняются. Перспективно создание резинопленочных электропроводящих материалов, в том числе для изготовления тензометрических датчиков, используемых для измерения напряжений при больших относительных деформациях (до 100% и выше).

Межцентровое расстояние кластеров существенно превышает межатомное. Поэтому взаимодействие между ними представляет суперпозицию сил от Ван-дер-Ваальсовых, в которых взаимодействие атомов приближенно описывается формулой Леннарда-Джонса (потенциал типа $(1/n_{12} - 1/n_6)$), до кулоновских $(1/n_2)$. Для рассматриваемого участка сила взаимодействия F между кластерами имеет монотонный характер. Поэтому аппроксимация ищется в виде одного члена следующего вида:

$$F = C \frac{m_1 m_2}{r^n}$$

где r – замеренное на атомном микроскопе расстояние между центрами масс кластеров в диапазоне ~50–200 нм (рис.2), m_i – множители, характеризующие свойства кластеров, величины C и n выступают в роли искомого на основе экспериментальных данных параметров. Из обработки экспериментальных данных следует, что совпадение результатов эксперимента и аппроксимирующей формулы имеет место при $n=6.25$.

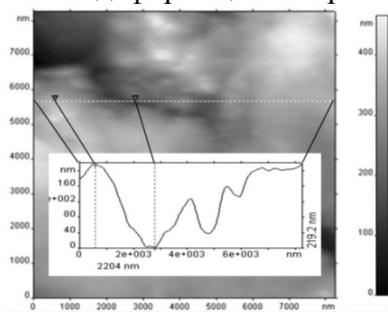


Рис. 2. Изображение участка поверхности РПК с напылением латуни. Разрез в характерном месте, позволяет оценить размеры кластера. Наложен график численной обработки результатов

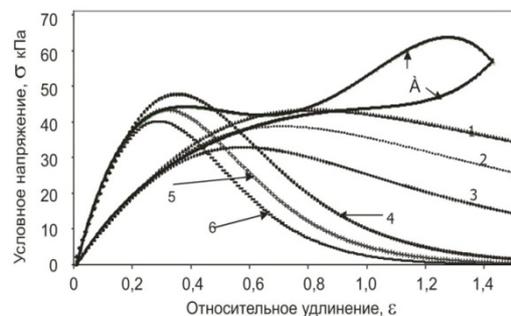


Рис. 3. Упругие свойства тонкопленочного покрытия. А – эксперимент; кривые 1–3 – расчет для сокращения пленки; 4–6 – расчет для растяжения пленки. Для (1) $n=1,5$; (2) $n=2$; (3) $n=3$; (4) $n=8$; (5) $n=10$; (6) $n=12$

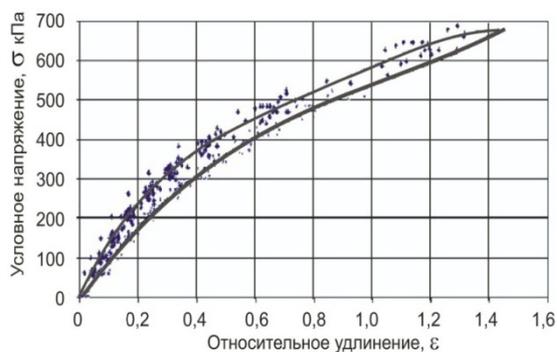


Рис. 4. Упругие свойства латунного резинопленочного композита

Методика получения коэффициента C приведена в работах [2,3], и на этой основе построены зависимости $\sigma(\epsilon)$ для разных значений n (рисунок 3, кривые 1-6). Полученные соотношения предсказывают наличие экстремумов в зависимости $\sigma_{\text{пленки}}(\epsilon)$, что подтвердилось в последующих экспериментах.

При толщине пленки, не превышающей экспериментально получаемого значения критической толщины, она имеет многослойную кластерную структуру, что обеспечивает квазиупругое растяжение пленки до относительного удлинения при растяжении до $\epsilon=1.4$ и возвращение ее в исходное состояние с восстановлением уровня физических свойств (рис.4) [2]. Характерный график свойств упругости резинопленочного композита, покрытого латунной кластерной пленкой, представлен на рисунке 4.

В работе [4] предложена технология создания наноразмерных пленок, в частности, Al_2O_3 на поверхности алюминия. Технология основана на разгоне ионных пучков Al и O, исходящих из испарителей. Скорость роста толщины пленки регулируется посредством дозирования потоков ионов. Система сведения пучков, фокусировки и диагностики позволяет создавать управляемый микрорельеф поверхности с точностью толщин до нескольких нанометров. Имеются механизм перемещения и системы нагрева и охлаждения подложки. Описана теория взаимодействия однократно ионизированных ионов алюминия с алюминиевой подложкой. Теоретически и экспериментально исследована зависимость средней длины

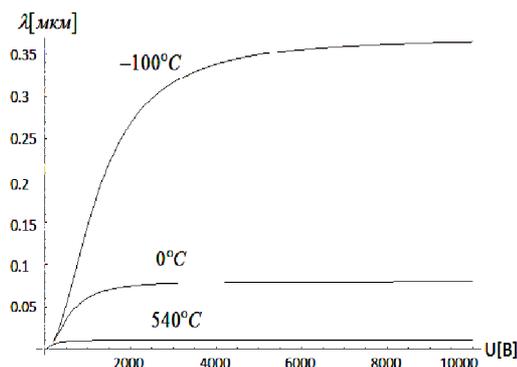


Рис. 5. Зависимость длины свободного пробега иона λ (мкм) от напряжения

свободного пробега (внедрения) иона λ (мкм) в кристаллическую решетку подложки от температуры и ускоряющего напряжения U (В) (рис.5). Для каждой фиксированной температуры подложки (исследованы уровни -100°C , 0°C , 540°C) существует критическое напряжение $U_{\text{кр}}$ (В), при превышении которого λ практически не возрастает, и оно составляет соответственно, около 800, 3000 и 7000 В.

Вычисление электропроводности углеродных нанотрубок

Для описания процессов, происходящих в твердом веществе, жидкости, газе, плазме необходимо учитывать физические эффекты на уровне квантовой механики и наномеханики. Важной составляющей исследования является вычисление констант и коэффициентов, характеризующих поведение вещества на наноуровне [4].

В работе [5] произведено вычисление электропроводности углеродных нанотрубок (УНТ). УНТ формируются из природных либо искусственно созданных графеновых пленок, которые представляют собой сетку, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Идеальная нанотрубка представляет собой свернутый в цилиндр фрагмент графеновой сетки. Результат такой операции зависит от угла ориентации кристаллической плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задает «хиральность» нанотрубки, которая определяет ее электрические характеристики. Хиральность нанотрубок обозначается набором символов (m,n) ,

указывающих координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпадать с шестиугольником, находящимся в начале координат (рис. 6). Среди различных возможных направлений сворачивания нанотрубок из графеновой структуры выделяются те, для которых совмещение шестиугольника (m,n) с началом координат не требует искажения его структуры (рис. 7). Этим направлениям соответствуют, в частности, углы $\alpha = 0^\circ$ («armchair» - конфигурация («кресло»)) и $\alpha = 30^\circ$ («zigzag» - конфигурация). Нанотрубки типа «armchair» и «zigzag» являются нехиральными. Хиральность есть свойство молекулы быть несовместимой со своим зеркальным отражением посредством любой комбинации вращений и перемещений в трехмерном пространстве. По достижении угла, кратного $\alpha = 30^\circ$, цикл повторяется в силу симметричности шестиугольной решетки. Если угол хиральности находится в диапазоне $0^\circ < \alpha < 30^\circ$ нанотрубка называется хиральной. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m,n) однозначным образом определяют ее диаметр D. Указанная связь имеет следующий вид:

$$D = \frac{\sqrt{3}d_0}{\pi} \sqrt{m^2 + n^2 + mn},$$

где $d_0 = 0.142$ нм - расстояние между соседними атомами углерода в графеновой плоскости.

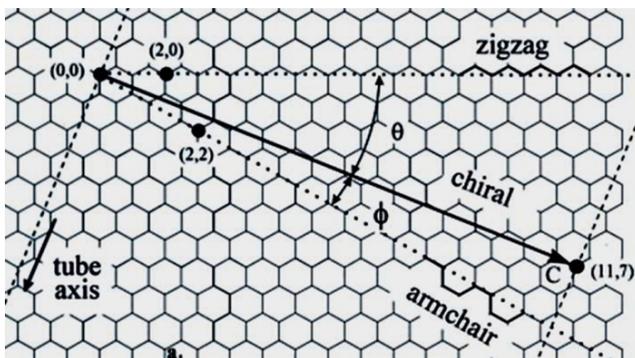
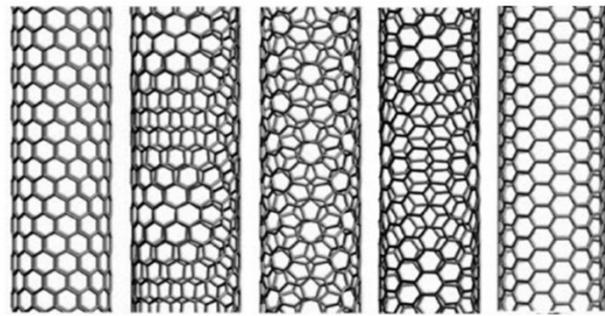


Рис. 6. К определению хиральности углеродных нанотрубок (m,n)



(13,0) (13,1) (10,4) (8,6) (8,8)
«zigzag» хиральные «armchair»
Рис. 7. Типы структур углеродных нанотрубок

Показано [4], что в зависимости от индексов хиральности (n,m) УНТ, имеет свойства изолятора, полупроводника либо проводника. Для трубок (n,0) при n кратном 3 сопротивление имеет значение порядка K Ом в диапазоне температур от 100°K до 300°K. Если же, например, n=10 и Ly= 1 мкм, то при T=300°K, R=7.6*1010 Ом. Мощность джоулева тепла, выделяющегося при протекании тока в нанотрубке, равна:

$$\frac{dQ}{dt} = \sigma U^2 = \frac{4e^2}{h} U^2 \times \left[\left(e^{\frac{|\beta|}{kT} \sqrt{1+4\cos^2 \frac{\pi m}{n}} - 4 \left| \cos \frac{\pi m}{n} \right| \cos \frac{\pi a_y}{L_y}} + 1 \right)^{-1} - \left(e^{\frac{|\beta|}{kT} \sqrt{1+4\cos^2 \frac{\pi m}{n}} + 1} \right)^{-1} \right]$$

На рисунках 8 и 9 показана зависимость сопротивления нанотрубок различного радиуса (различной хиральности) и различной длины от температуры.

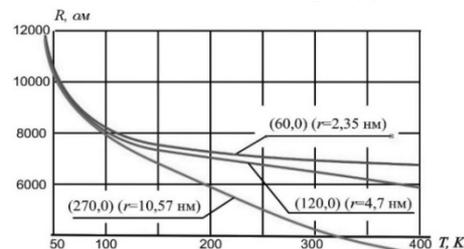


Рис. 8. Температурная зависимость сопротивления УНТ длины 1 мкм с хиральностями (60,0), (120,0), (270,0)

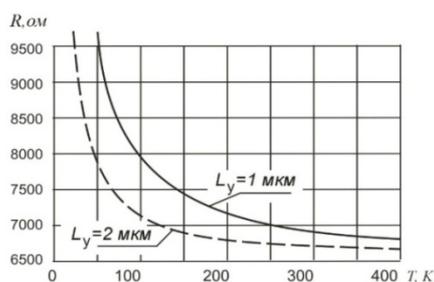


Рис. 9. Температурная зависимость сопротивления УНТ (12,0) для длин 1 мкм и 2 мкм

Видно, что помимо физических констант на сопротивление УНТ определяющее влияние оказывают ее индексы хиральности (m,n).

Расчет показал принципиальную возможность использования нанотрубок в качестве нагревательных элементов поверхности для плавления тонкой прослойки льда – одного из традиционных способов борьбы с обледенением. Однако производимые в настоящее время УНТ, в сущности, являются смесью разнородных трубок со случайным набором индексов хиральности (m,n) и не идеальной структурой, определяемой формой оторванного фрагмента графеновой плоскости. В технике они используются в качестве дисперсных упрочнителей композитов, то есть используется только прочностная составляющая их свойств. Производство УНТ с заданной хиральностью структуры представляет большую технологическую проблему.

Библиографический список

1. Семенов, В.Н. Улучшение прочностных и функциональных свойств авиационных конструкций путем

использования наномодифицированных материалов [Текст] / В.Н. Семенов // Всероссийская конф. “Механика и наномеханика структурно-сложных гетерогенных сред”. М. Издание ИПРИМ РАН, 2010. С. 62-71.

2. Гамлицкий, Е.Ю. Технологии наномодификации материалов для конструкций перспективных летательных аппаратов [Текст] / Е.Ю. Гамлицкий, В.Н. Семенов // Механика наноструктурированных материалов и систем. Всероссийская конференция - М., ИПРИМ РАН. 2011. Том 1. С. 27-36.

3. Басс, Ю.П. Нанопленки на резиновой подложке. Структура и механизм псевдоэластичности [Текст] / Ю.П. Басс, Е.Ю. Гамлицкий, Ю.А. Гамлицкий, В.В. Слепцов // "Каучук и резина", 2003 г., №5, С.26-29.

4. Гелиев, А.В. Вычисление констант и коэффициентов свойств вещества на наноуровне [Текст] / А.В. Гелиев, Б.В. Егоров, Ю.Е. Маркачев, В.Н. Семенов, Ю.В. Петров // Механика наноструктурированных материалов и систем// Всероссийская конференция - М., ИПРИМ РАН. 2011. Том 2. С. 27-36.

5. Еремкин, О.И. Технологии нанесения наноразмерных пленок на разномодульные материалы [Текст] / О.И. Еремкин, Е.Я. Гамлицкий, А.В. Гелиев, В.Н. Семенов // VIII Международная научно-практическая конференция “Нанотехнологии-производству - 2012”. Фрязино. 2012. С. 9-10.

FABRICATION, PROPERTIES AND POSSIBILITY OF THE APPLICATION TO AIRCRAFT BUILDING ESTIMATION OF NANOFILM COMPOSITES

© 2012 E. Yu. Gamlitsky¹, A. V. Geliev, V. N. Semenov²

¹Moscow Institute of Physics and Technology
²TsAGI

Technology of the nanofilm coating on the rubber substrate is developed. Elastic-strength, electric and other properties of rubber-like composites are studied. Technology of fabrication of the nanosize film, particularly Al₂O₃-nanofilm on the aluminum surface, is proposed. Temperature and acceleration voltage dependence of the ion free path in the substrate crystal lattice is investigated.

Band structure, nanotube, Schredinger equation.

Информация об авторах

Гамлицкий Евгений Юрьевич, аспирант кафедры прикладной механики, МФТИ. E-mail: egamov@bk.ru. Область научных интересов: разработка методов покрытия эластомерных поддержек нанопленками, исследование их свойств и возможность приложения в аэрокосмической области.

Гелиев Александр Валикоевич, аспирант кафедры общей физики, Московский физико-технического института. E-mail: alexander.geliev@mail.ru. Область научных интересов: термодинамические и кинетические свойства конденсирующихся газов, молекулярные ван-дер-ваальсовы кластеры, нанокластеры, неравновесная газодинамика, физика твёрдого тела, рост кристаллов.

Семенов Владимир Николаевич, доктор технических наук, МФТИ, главный научный сотрудник НИО-3 ЦАГИ. E-mail: semenov_vlanik@mail.ru. Область научных интересов: оптимизация и синтез авиационных конструкций, летательные аппараты с замкнутым крылом, интеллектуальные материалы, устройства и аппараты, сплавы с памятью формы, перспективы применения наноматериалов и нанотехнологий в авиации, транспортные средства для севера и шельфа, конвертопланы.

Gamlitsky Evgeny Yurievich, post-graduate student, Moscow Institute of Physics and Technology. E-mail: egamov@bk.ru. Area of research: development of the methods covering of the elastomeric backing with the nanofilms and investigation they properties and possibility application into aerospace area.

Geliev Aleksandr Valikoevich, post-graduate student, Moscow Institute of Physics and Technology. E-mail: alexander.geliev@mail.ru. Area of research: thermodynamic and kinetic properties of condensed gases, molecule van-der-waals clusters, nanoclusters, nonequilibrium gasdynamics, solid body physics, crystal growth.

Semenov Vladimir Nikolaevich, Doctor of Technical Sciences, Professor, Moscow Institute of Physics and Technology, Chief Researcher, Research Department 3 TsAGI. E-mail: semenov_vlanik@mail.ru. Area of research: synthesis and optimization of aircraft structures, aircraft with closed wings, "Smart" materials, devices and equipment, shape memory alloys, prospects of application of nano materials and nanotechnology in aviation, vehicles for the Far North and the ocean's shelf, convetoplanes.