

Приоритет российских ученых в нанотехнологии

Г.М. Волков

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский политехнический университет», Москва, Россия,
e-mail: recom@list.ru

РЕЗЮМЕ: Нанотехнология оформилась в новое научное направление в недрах коллоидной химии. Высокое качество российского образования обеспечило научный приоритет российских ученых в нанотехнологии. Они первыми в мире:

- оценили коллоидную химию как флагман основных проблем естествознания;
- диаграмму «состав–структура–свойство» дополнили координатой дисперсности;
- организовали промышленное производство наноматериала для атомной отрасли;
- разработали технологию наноразмерных волокон, известную как Electrospinning;
- уточнили влияние фракции (-10+1) нм на уникальные свойства наночастиц ≤ 100 нм;
- предсказали и изучили новую аллотропную модификацию углерода – карбин;
- разработали технологию наноразмерного наполнителя – астрален;
- описали строение и механизм образования углеродных нанотрубок;
- разработали наноматериал тверже природного алмаза – фуллерит;
- обосновали и разработали технологию синтеза наноалмазов;
- разработали импульсную технологию синтеза алмазоподобных покрытий;
- открыли свойство углерода образовывать нитевидные кристаллы алмаза;
- предложили метод получения фторорганических соединений;
- создали и использовали эпиламы при изготовлении космических аппаратов;
- предложили классификацию производственной продукции нанотехнологии;
- установили наноразмерные эффекты технического углерода и аэросила;
- разработали наноматериалы со стеклянной матрицей – ситаллы;
- предложили процессы интенсивной пластической деформации;
- разработали промышленную технологию нанофрагментирования сталей и сплавов;
- разработали промышленную технологию крупнотоннажной продукции – нанобетон;
- разработали моностадийную технологию объемных наноматериалов;
- разработали объемный углеродный наноматериал с уникальными свойствами.

Высокое качество российского образования повысило спрос на российских ученых за рубежом. Наши зарубежные соотечественники впервые в мире:

- открыли моноатомарный слой кристаллической решетки графита – графен;
- синтезировали квантовые точки;
- разработали теоретические основы квантового компьютера на базе квантовых точек;

Высокое качество российского образования позволило российским ученым создать нанотехнологии, востребованные за рубежом. Российские нанотехнологии экспортированы в Японию, Южную Корею, США, Китай и др. Россия является монополистом по производству и экспорту графеновых нанотрубок.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: коллоидная химия, нанотехнология, карбин, графен, квантовые точки, углеродные нанотрубки, графеновые нанотрубки, фуллерит, астралены, наноалмазы, технический углерод, аэросил, алмазоподобные нанопокрывтия, эпиламы, ситаллы, интенсивная пластическая деформация, нанофрагментирование,

нанобетон, моностадийная технология объемных наноматериалов, объемный углеродный наноматериал.

Исторические предпосылки

Термин «нанотехнология» был предложен японским ученым Н.Танигучи в 1974 г. [1]. К наноразмерным принято относить дисперсные частицы вещества или дискретные элементы структуры материала, если их геометрические размеры хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм.

В 1959 г. нобелевский лауреат Р. Фейнман на заседании Американского физического общества прочел лекцию, которую завершил словами в сослагательном наклонении: «Но в принципе физик мог бы синтезировать любое вещество по заданной химической формуле» [2]. Эту дату зарубежные ученые считают началом развития нанотехнологии.

Однако российские ученые к этому времени уже давно перешли от умозрительных предположений к практической реализации технического потенциала наноразмерного состояния вещества.

Исторически первые в мире наноструктурные материалы промышленного производства были разработаны в СССР еще в 50-е гг. прошлого века в рамках «Уранового проекта». Советское правительство высоко оценило работы по практической реализации прорывных достижений фундаментальной науки – разработчики были удостоены закрытой Ленинской премии [3].

Великий русский ученый Д.И. Менделеев в процессе создания Периодической системы обратил внимание на то, что некоторые фундаментальные характеристики химических элементов не всегда являются постоянными величинами, а зависят от размера дисперсных частиц вещества. Это побудило его оказать содействие процессу становления нового направления химической науки – коллоидной химии. Д.И. Менделеев уделил ей большое внимание, пророчески указав, что вопросы, поднимаемые коллоидной химией, надо отнести к важным, основным проблемам естествознания, как имеющие большое значение для всей химии и физики [4].

В коллоидной химии размер дисперсных частиц принято характеризовать степенью дисперсности – это величина, обратная размеру частицы, измеренной в сантиметрах. Изучением систем, содержащих вещества со степенью дисперсности $10^5 \div 10^7$, что полностью соответствует размерности объектов нанотехнологии (≤ 100 нм), давно и успешно занимается коллоидная химия. Заслуга коллоидной химии заключается в том, что она впервые обратила внимание научно-технического сообщества на изменение свойств вещества в зависимости от степени его дисперсности и показала, что системы коллоидного диапазона размеров обладают особыми свойствами [5].

Здесь следует отметить фундаментальные исследования научной школы академика АН СССР И.В. Тананаева, который впервые в мире предложил дополнить классические диаграммы физико-химического анализа «состав–структура–свойство» координатой дисперсности [6]. Он предложил считать размер частиц четвертым измерением, наряду с объемом, давлением и температурой. В таком виде

четырёхчленная формула (состав–структура–дисперсность–свойство) физико-химического анализа становится основой научного неорганического материаловедения.

Для получения наноразмерных волокон различных веществ широко используется технологический процесс под названием Electrospinning. Несмотря на явно иностранное название, у истоков данной технологической разработки стоял академик АН СССР Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской премии И.В. Петрянов-Соколов. Технология была предложена еще в 1938 г. и стала широко использоваться для производства фильтров специального назначения с объемом выпуска 20 млн м³/год [7]. Суть процесса: наноразмеры обеспечиваются воздействием на выходящее из фильеры волокно электростатическими силами. Видимо, за давностью лет авторство советского ученого оказалось подзабыто, ссылки на автора практически отсутствуют.

Для научного сопровождения технологических разработок в области нанотехнологии в Советском Союзе на базе коллоидной химии был сформирован Координационный совет. Он объединил усилия различных ведомств по изучению теории и практики реализации в материаловедении необычных свойств дисперсных частиц наноразмерного диапазона. Тогда они назывались «ультрадисперсные» частицы, а с 1974 г. утвердилось новое название – «наночастицы». В рамках этого научного направления проводились научные конференции, осуществлялась координация исследований, что стимулировало их развитие. Было установлено, что свойства веществ в диспергированном состоянии существенно отличаются от характеристик тех же веществ в моно- или поликристаллическом, а также в аморфном состояниях [8]. Обнаружились уникальные сочетания механических, электрических, тепловых, магнитных, оптических и других свойств в наноразмерном интервале дисперсности веществ. Последующими исследованиями было выявлено, что для определенного интервала дисперсности коллоидных частиц характерно преимущественное влияние на свойства вещества поверхностных явлений. Выявленную в процессе планомерных исследований ультрадисперсных сред решающую роль поверхностной энергии диспергированных частиц сочли необходимым отметить в самом названии научного направления, которое стало называться «Энергонасыщенные ультрадисперсные среды».

Критические параметры нанотехнологии

Коллоидная химия, а вслед за ней и нанотехнология, утверждают, что существует пороговое значение размера дисперсных частиц или структурных элементов материала, ниже которого в веществе начинают проявляться квантовые превращения с соответствующим изменением его свойств. Мировое научно-техническое сообщество с подачи японского ученого Н. Танигучи с 1974 г. утвердилось во мнении, что эта величина составляет 100 нм. Однако ученый не подтвердил свой выбор ни теоретическими, ни экспериментальными доказательствами.

Важнейшим фундаментальным свойством металлов является температура разрушения его кристаллической решетки, которая фиксируется экспериментальными методами как температура плавления. На рис. 1 показана зависимость температуры плавления золота от размера его дисперсных частиц [9]. Видно, что принятый мировым научно-техническим сообществом критерий верхнего предела наноразмерных частиц (≤ 100 нм) противоречит экспериментальным данным рис.1. Поэтому возникает

необходимость уточнения значения данного критерия. Поскольку речь идет о фундаментальных основах нанотехнологии, в России такая попытка была предпринята [10]. В качестве модельного химического элемента для теоретической и экспериментальной проработки был выбран углерод, что обусловлено его высоким научным и практическим потенциалом.

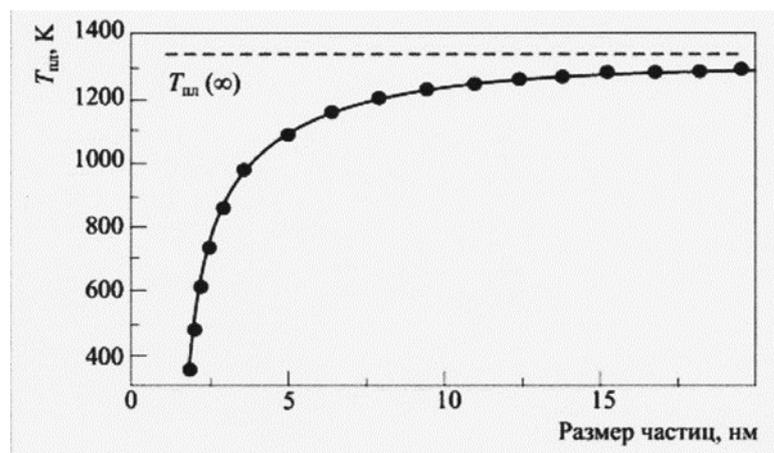


Рис. 1. Зависимость температуры плавления золота от размера его частиц

Общеизвестно, что свойства поверхностного слоя вещества резко отличаются от свойств того же вещества в объеме. Эта особенность многократно подтверждена на примере различных свойств самых разнообразных веществ [11].

Опуская физико-химические основы данного явления, отметим, что суммарные свойства вещества будут зависеть от соотношения объемных и поверхностных эффектов. В случае дисперсной частицы с уменьшением ее размера доля поверхностного слоя вещества в общем объеме частицы будет возрастать и, начиная с определенного размера дисперсной частицы, который получил название критический диаметр ($d_{кр.}$), влияние свойств поверхностного слоя на свойства частицы начнет преобладать.

Для количественной оценки величины $d_{кр.}$ графит рассматривали как крайний член гомологического ряда ароматических углеводородов. Экстраполяция основана на идентичности элементарной кристаллической ячейки моноатомарного слоя графита и структурной единицы молекул конденсированных ароматических углеводородов.

В работе использованы молекулярные диаграммы углеводородов ароматического ряда, полученные путем квантово-механических расчетов методом молекулярных орбиталей. По этим данным вычислили удельные значения индексов свободной валентности краевых и внутренних атомов углерода конденсированных ароматических молекул. Результаты математической обработки исходных данных представлены на рис. 2.

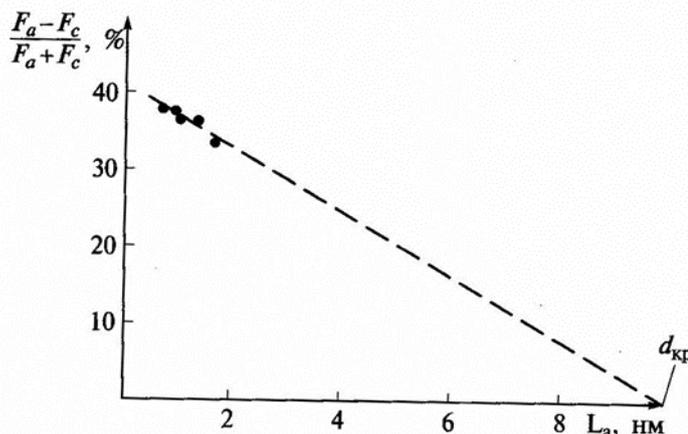


Рис. 2. Зависимость доли ненасыщенных связей периферийных атомов углерода в энергетическом поле конденсированных ароматических молекул от размера молекулы: F_a , F_c – удельные значения индексов свободной валентности периферийных и внутренних атомов углерода ароматических углеводородов соответственно, L_a – размер молекулы, $d_{кр}$ – верхний предел размера наночастиц углерода в аллотропной модификации графита

Для углерода в аллотропной модификации графита теоретическое значение $d_{кр}$ составляет величину около 10 нм. Однако есть основания полагать, что полученный результат может иметь универсальное значение в диапазоне потенциально возможных вариаций квантового взаимодействия химических элементов таблицы Д.И. Менделеева. В частности, как следует из сравнения рисунков 1 и 2, полученное значение $d_{кр}$ больше соответствует доверительному интервалу заметного влияния крупности дисперсных частиц золота на температуру плавления золота, чем принятое научно-техническим сообществом величина ≤ 100 нм.

Мы предполагаем, что только наличие в генеральной совокупности дисперсных частиц размером ≤ 100 нм фракции $(-10+1)$ нм обеспечивает экспериментально наблюдаемое многократное изменение свойств вещества частиц в результате квантовых эффектов. Принятый всеми критерий размера дисперсных частиц или структурных элементов материала ≤ 100 нм вполне может быть использован в качестве классификационного параметра нанотехнологии. Однако влияние нанодобавок будет пропорционален содержанию в наноразмерной добавке фракции $(-10+1)$ нм.

Производственная продукция нанотехнологии

В настоящее время сформировалась целая отрасль промышленного производства, основанная на использовании особых свойств наноразмерного состояния вещества (рис. 3).

Наночастицы представлены дискретными молекулами и нанопорошками.

Дискретные молекулы. Все представленные на рис. 3 дискретные молекулы состоят из атомов углерода. Они являют собой новую аллотропную модификацию того же самого химического элемента – углерода, потенциальные возможности которого к созданию новых аллотропных модификаций ранее неоднократно были признаны завершенными.



Рис. 3. Производственная продукция нанотехнологии [12]

До середины прошлого века в научно-техническом сообществе было общепризнано, что углерод существует только в двух аллотропных модификациях – алмаза и графита, электронное строение которых соответствуют двум теоретическим моделям гибридизации молекулярных орбиталей углерода в виде sp^3 - и sp^2 -гибридизаций.

Существование аллотропной модификации углерода с химическими связями атомов по схеме sp -гибридизации было предсказано группой советских ученых во главе с академиком АН СССР В.В. Коршаком, а затем синтезировано искусственно и впоследствии было обнаружено в природных алмазах и искусственных углеродных волокнах, в метеоритном графите и межзвездной пыли. Новая аллотропная модификация углерода получила название *карбин* [13].

С открытием карбина завершилось построение единой теории потенциальных возможностей атома углерода к формированию его аллотропных модификаций. Ко второй половине XX века мировое научно-техническое сообщество утвердилось во мнении, что углерод может иметь только три аллотропные модификации – алмаз, графит и карбин, реализующие все три его валентные модификации в соответствии со схемами sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизации электронных орбиталей атома. Однако потенциальные возможности химических связей углерода в очередной раз оказались гораздо богаче теоретических представлений научного сообщества.

Предпосылкой к дальнейшему открытию новых аллотропных модификаций углерода в форме дискретных макромолекул послужили работы наших соотечественников, выпускников Московского физико-технического университета, а ныне профессоров Манчестерского университета А.К. Гейма и К.С. Новоселова, приведшие к открытию графена. Термином *графен* они обозначили моноатомарный слой кристаллической решетки графита, который впервые был корректно отделен от монокристалла и детально исследован ими. Эта работа была в 2010 г. отмечена Нобелевской премией [14].

Графен обладает максимальной подвижностью электронов среди всех известных материалов, что позволяет рассматривать его как будущую основу наноэлектроники и

возможную замену кремния в интегральных микросхемах. Прогнозируют создание графеновой наноэлектроники с базовой толщиной транзисторов до 10 нм.

Из дискретных макромолекул углерода наноразмерного диапазона наиболее известны углеродные нанотрубки. Углеродную нанотрубку можно представить как свернутый в трубку графен.

Точную дату открытия нанотрубок назвать затруднительно, так как они неоднократно попадали в поле зрения многих ученых различных стран, в том числе и России. Однако нанотрубки и нановолокна не привлекали пристального внимания, их наличие только фиксировали, но не подвергали обнаруженные объекты тщательному исследованию. Хронологически можно отметить работу советских ученых Л.В. Радушкевича и В.М. Лукьяновича, которые в 1952 г. опубликовали результаты электронно-микроскопического наблюдения волокон диаметром около 100 нм в продуктах термического разложения оксида углерода [15]. В 1977 г. советские ученые Института катализа Сибирского отделения АН СССР описали строение и механизм образования пустотелых волокнистых структур углерода [16]. В 1991 г. японский ученый С. Иджима детально исследовал нанотрубки, полученные им в процессе электродуговой сублимации графита [17], поэтому обычно ссылаются именно на его работы.

Обширным направлением практической реализации уникальных свойств углеродных нанотрубок является формирование из нанотрубок волокнистой продукции. Стимулом к усиленному развитию данного направления является создание так называемого «космического лифта», впервые предложенного в 1895 г. российским ученым К.Э. Циолковским.

Вкратце суть проекта такова. Космический объект, находящийся на геостационарной орбите связан с Землей тросом. По нему можно будет поднимать грузы на космический объект за счет центробежной силы. Проект исключает использование ракет и загрязнение атмосферы продуктами сгорания топлива. Основным этапом реализации проекта является предварительное решение проблемы создания сверхпрочного материала для изготовления троса. Трос космического лифта должен выдерживать механическое напряжение 62,5 ГПа. Теоретические расчеты показывают, что углеродные нанотрубки после соответствующей технологической доработки смогут претендовать на эту роль.

При формировании пятиугольных колец плоский лист графена деформируется, что приводит к формированию сфер с разным числом составляющих молекулу атомов углерода. Молекула фуллерена представляет собой объемную конструкцию, состоящую из атомов углерода, соединенных между собой в плоские пяти- и шестиугольные кольца.

Коллективом российских ученых разработана технология производства ультратвердых материалов на основе фуллеренов, готовая для коммерческого применения [18]. Термином ультратвердый обозначают вещества, твердость которых превосходит твердость природного алмаза. Новый материал авторы назвали *фуллерит*, он создан на основе фуллерена C₅₄₀ и состоит из молекул фуллерена, которые образуют псевдокубическую кристаллическую структуру, в которой они располагаются

по принципу плотнейшей кубической или гексагональной упаковки. Твердость фуллерита 300 ГПа, что в 2 раза превосходит твердость природного алмаза (150 ГПа).

Основная проблема для использования наночастиц в массовом производстве наноматериалов заключается в их высокой стоимости. Один из путей удешевления наночастиц предложен советскими учеными. Была разработана технология синтеза и организовано промышленное производство этих продуктов, названных авторами технологии *астраленами*.

Астралены получают как побочный продукт производства фуллеренов. Полученный катодный осадок имеет центральную рыхлую часть, из которой извлекают фуллерены, и более плотную корку, в которой содержатся разнообразные наноструктуры, ранее считавшиеся бесполезными примесями. Корку измельчают и выделяют целевой продукт. Для целевого применения астраленов их не требуется фракционировать, что является обязательной технологической операцией в производстве фуллеренов. Разработчиком и единственным в мире производителем астраленов является Компания «НТЦ прикладных нанотехнологий» (СПб) под руководством профессора Санкт-Петербургского политехнического университета А.Н. Пономарева [19].

Квантовые точки, подобно атомам, обладают дискретным энергетическим спектром, поэтому их часто называют «искусственными атомами», хотя они и состоят из тысяч реальных атомов. Главным направлением работ по реализации потенциальных возможностей квантовых точек научно-техническое сообщество считает создание квантового компьютера. Квантовые точки являются одной из составляющих кубитов – основы квантовой памяти будущего квантового компьютера, в разработке которого принимают участие многие исследователи из разных стран мира.

Квантовые точки были впервые синтезированы А.И. Екимовым [20]. Он выпускник физического факультета Ленинградского университета, ныне работающий в должности Главного ученого в Nanocrystals Technology Inc. (США). Работы, развитие которых привело к открытию квантовых точек, в 1976 г. были отмечены Государственной премией СССР.

В 2015 г. работы нашего соотечественника, выпускника Московского физико-технического университета, а ныне профессора Калифорнийского технологического университета, А.Ю. Китаева по теоретическим основам квантового компьютера на базе квантовых точек были отмечены медалью Дирака, которую присуждают за наиболее выдающиеся достижения в сфере теоретической физики [21].

Нанопорошки являются самой массовой продукцией нанотехнологии. Они состоят из дисперсных частиц вещества, геометрические размеры которых не превышают 100 нм. К нанопорошкам относятся как известный с незапамятных времен технический углерод и появившийся в XX в. его аналог, более известный под названием «белая сажа», а также созданные в последнее время наноалмазы и нанопорошки металлов, их сплавов и химических соединений с другими элементами таблицы Д.И. Менделеева. Технический углерод, «белая сажа» и наноалмазы производятся в заводских условиях промышленных предприятий, а металлы, их сплавы

и химические соединения в виде дисперсных частиц наноразмерного диапазона производятся пока преимущественно в опытно-промышленных масштабах.

Впервые возможность синтеза алмаза путем ударного синтеза в 1960 г. обосновал академик АН СССР Е.И. Забабахин, генерал-лейтенант-инженер, Герой Социалистического Труда, лауреат Ленинской и Сталинских премий, а в 1963 г. под его руководством наноалмазы были синтезированы в процессе детонационного разложения взрывчатых веществ [22]. Основные области промышленного применения наноалмазов: финишное полирование машиностроительных деталей (70%), гальванические покрытия машиностроительных деталей (25%) и смазка узлов трения машин (5%). Установлено также, что добавки наноалмазов обеспечивают дисперсионное упрочнение композиционных материалов. Они выполняют роль мощного структурообразователя: положительный эффект проявляется при содержании наноалмазов от 0,1 до 1,0 мас.%.

Нанопокрyтия представляют собой двумерные образования. В трехмерной системе координат они не имеют ограничений в направлениях X и Y, а координата Z ограничена значением 100 нм. Нанопокрyтия придают определенные функциональные свойства рабочей поверхности деталям машин и оборудования.

Развитие некоторых видов нанопокрyтий неразрывно связаны с именами российских ученых.

Алмазоподобные покрyтия в мировой литературе принято обозначать аббревиатурой DLC (Diamond Like Coating). Приоритет в области синтеза DLC обычно связывают с именами американских физиков С. Айзенберга и Р. Шабота. Считается, что они первыми в мире нанесли на подложку алмазоподобное покрyтие [23].

Однако еще в 1956 г. Институтом физической химии Академии наук СССР под научным руководством члена-корреспондента АН СССР Б.В. Дерягина были начаты работы по синтезу алмазоподобных структур из газовой фазы и плазмы [24]. Исследования показали, что в DLC атомы углерода образуют кристаллические структуры переходных форм от алмаза к графиту и аморфному углероду. Теоретический анализ механизма формирования DLC позволил разработать импульсную технологию синтеза алмазоподобных покрyтий. Технология позволяет управлять соотношением всех трех наноразмерных составляющих покрyтия — углерода алмазной структуры, углерода с графитовой кристаллической решеткой и аморфного углерода, а следовательно, и свойствами синтезируемого DLC. В настоящее время предложенный советскими учеными способ импульсного изменения параметров технологического процесса широко применяется практически всеми мировыми производителями DLC, но, к нашему сожалению, как всегда без какого-либо упоминания о российском приоритете.

Большой объем теоретических и экспериментальных работ российских ученых под руководством Б.В. Дерягина по детальному изучению процессов газофазной кристаллизации углеродсодержащих химических соединений отмечен в 1967 г. дипломом на открытие неизвестного ранее свойства углерода образовывать нитевидные кристаллы алмаза из углеродсодержащей среды [25].

Одним из видов нанопокрyтий являются фторсодержащие поверхностно-активные вещества (фторПАВ). Они вступают в химическую реакцию с поверхностью

машиностроительной детали, формируя наноразмерное покрытие – *эпилам*. Оно не только надежно удерживает смазочные среды, но и служит буфером между контактирующими поверхностями узла трения машиностроительной продукции.

Прародителем данного научного направления является выдающийся российский химик А.П. Бородин, который еще в середине XIX в. первым в мире предложил метод получения фторорганических соединений [26]. Дальнейшие исследования позволили создать теорию синтеза фторорганических соединений. На основе поверхностно-активных фторорганических соединений были созданы эпиламы, существенно продлевающие ресурс деталей в машиностроении. У истоков исследовательских работ и создания промышленного производства эпиламов также стояли отечественные ученые. Они впервые в мировой практике обосновали и реализовали потенциальные возможности эпиламов при изготовлении космических аппаратов. За комплекс работ по получению и применению эпиламов в специальной технике группа специалистов Государственного института прикладной химии (ГИПХ) в 1981 г. была удостоена Государственной премии СССР [27]. В настоящее время эпиламы используются во многих промышленно развитых странах, таких как США, ФРГ, Франция, Италия, Великобритания. Однако низкая рабочая температура зарубежных марок эпиламов, не превышающая 150°C, значительно ограничивает их потенциальные возможности: эпиламы применяют преимущественно в часовой и приборостроительной промышленности для снижения трения и удержания смазки в контактной зоне, а также для придания материалам гидрофобных и других функциональных свойств. Отечественным ученым удалось преодолеть технологический тупик зарубежных разработок. Созданные в России эпиламы по основным параметрам превосходят зарубежные аналоги (табл.), что позволяет значительно расширить область их применения.

Таблица

Сравнительная характеристика эпиламов

Показатель	Марка эпилама	
	Полизам-05 (Россия)	Films (США)
Максимальная нагрузка, МПа	3000	1500
Максимальная рабочая температура, °С	450 (кратковременно до 700)	150

Наноматериалы могут быть получены как путем введения наночастиц в традиционные материалы, так и консолидацией наночастиц в монолитный материал. Объемные материалы с добавкой наночастиц в некоторой степени, определяемой содержанием в материале наночастиц, реализуют уникальные свойства наноразмерного состояния вещества. Однако по технологическим причинам содержание наночастиц в традиционных материалах удается довести лишь до значений, существенно ниже 10%. Монолитные наноматериалы состоят полностью из дискретных элементов структуры наноразмерного диапазона, что позволяет в максимальной степени реализовать

уникальные свойства наноразмерного состояния вещества в потребительских свойствах материала.

Российские ученые традиционно не только имеют приоритет в научных разработках, некоторые работы доведены ими до стадии опытно-промышленного и даже промышленного производства.

Ситаллами называют дисперсно-упрочненные композиционные материалы со стеклянной матрицей (от лат. *silicum* — кремний + «кристалл»). Разработчиком ситаллов является профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой МХТИ им. Д.И. Менделеева, лауреат Ленинской и Сталинских премий И.И. Китайгородский [28]. В 1942–1943 гг. коллектив советских ученых на основе технологии ситаллов под его научным руководством разработал и организовал промышленное производство прозрачного пуленепробиваемого бронестекла. Оно в 25 раз прочнее обычного стекла. Бронестеклом обеспечивалась защита летного состава штурмовой авиации в время Великой Отечественной войны. Позднее ситаллы появились за рубежом. Там их называют пирокерам.

Фундаментальные исследования процессов интенсивной пластической деформации (ИПД) и разработка на их основе наноструктурированных металлов и сплавов впервые были начаты коллективом российских ученых в конце 1980-х гг. под руководством члена-корреспондента Башкирской академии наук Р.З. Валиева [29]. Было установлено, что ИПД фрагментирует размеры зерна металла до наноразмерных величин. Перспективное научное направление быстро привлекло внимание сначала ученых других регионов России, а затем научно-технического сообщества многих зарубежных стран. Стало традиционным проведение международных симпозиумов и научных конференций по этой тематике, в том числе в г. Уфе — на родине нового научного направления.

Основным препятствием для широкого применения метода ИПД в промышленности является необходимость многократного повторения циклов прессования исходного образца. Фундаментальные исследования процесса позволили воплотить ИПД в промышленный метод всесторонней изотермическойковки. Нанофрагментированные стали, полученные данным методом, используют для производства магистральных газо- и нефтетрубопроводов большого диаметра.

Общепринятые технологии компактирования наночастиц включают в себя большое количество операций, что резко увеличивает продолжительность и стоимость технологического цикла производства конечного продукта. Принципиальным недостатком принятой всеми мировыми производителями технологии промышленного производства объемных материалов с добавками наночастиц является разделение в пространстве и во времени технологических процессов получения наночастиц и их компактирования. Они часто выполняются разными предприятиями, что дополнительно усложняет организацию производства. Все это резко удорожает материал и делает возможность его промышленного применения дискуссионным.

Одно из направлений совмещения процессов получения наночастиц и их компактирования в едином хозяйствующем субъекте наглядно демонстрирует производственный опыт «НТЦ прикладных нанотехнологий». Его коллектив производит наноразмерную добавку – астралены – и он же использует ее в

технологическом процессе получения бетона. Под руководством генерального директора НТЦ – профессора Санкт-Петербургского политехнического университета А.Н. Пономарева удалось преодолеть научно-технические ограничения технологических работ с наноразмерными частицами и создать промышленное производство нанобетона различных марок и назначения [30].

С использованием нанодобавок получают нанобетоны разной плотности: с плотностью 0,4 – 1,0 т/ м³, бетоны средней плотности – до 2,0 т/ м³ и высокоплотные – с плотностью 2,5 т/ м³. Легкие бетоны предназначены для индивидуального строительства, средней плотности – для сооружения мостов, аэродромных покрытий и т.д. Высокоплотный бетон, обладающий высокой прочностью (его предел прочности при растяжении составляет 150 МПа), рекомендуется для высотного строительства, а также может использоваться для возведения пуленепробиваемых сооружений.

Модифицирующий эффект астраленов проявляется при содержании их в связующем композиционного материала в сверхмалых количествах. В частности, в промышленной технологии бетонов его вводят в количестве $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ % от содержащегося в бетоне цемента. Экономическая целесообразность использования нанобетонов характеризуется следующими цифрами: нанобетон дороже традиционного бетона на 20 %, но превосходит его по потребительским свойствам в 5 раз.

Одним из примеров практического применения разработанного авторами нанобетона в ответственных сооружениях может служить использование его при реконструкции моста через Волгу в г. Кимры Тверской области. Повышенные прочностные свойства нанобетона позволили резко снизить материалоемкость сооружения: мостовые конструкции облегчены в 4 раза.

В качестве другого направления по совмещению процессов получения наночастиц и их компактирования нами выбрана задача создать моностадийную технологию материалов конструкционного и функционального назначения с потребительскими свойствами многократно выше свойств аналогичных материалов традиционной технологии. Для экспериментальной проверки теоретических положений в качестве модельного химического элемента выбран углерод [12].

Компактирование наночастиц в монолитный наноматериал осуществляли в процессе высокотемпературного пиролиза природного газа. Объемный наноматериал состоит из наночастиц углерода, связанных углеродной матрицей. Наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей в одном и том же химическом реакторе, т.е. технология является моностадийной: в реактор поступает сырье, а из реактора выходит готовый продукт – объемный углеродный наноматериал. Этим предлагаемая технология углеродного наноматериала принципиально отличается от принятой в мировой практике традиционно многостадийной технологии компактирования наноразмерного наполнителя (рис. 4). Предлагаемая технология позволяет практически при тех же экономических затратах получать объемный наноматериал вместо нанопорошка.



Рис. 4. Технологические схемы производства углеродных наноматериалов:
 а – традиционная многостадийная технология, б – моностадийная технология

Одностадийная технология объемного наноматериала экспериментально отработана в производственных условиях на пластинах, трубах и натуральных изделиях с габаритными размерами до 200 мм. Полученный по предлагаемой технологии объемный углеродный наноматериал (BCN – Bulk Carbon Nanomaterial) не имеет аналогов в мире и превосходит известные материалы по технологии, комплексу потребительских свойств, диапазону применения и техническому потенциалу. Наноразмерная структура придает материалу уникальные свойства, востребованные в современном машиностроении. Он многократно превосходит: углеродные материалы традиционной технологии – по техническим характеристикам до 300 раз, вольфрам – по высокотемпературной удельной прочности до 5 раз. Кроме того, он химически и биологически инертен, газонепроницаем, работоспособен в условиях радиации, по электрохимическому потенциалу близок к благородным металлам – золоту и платине.

Уникальные свойства и технический потенциал BCN востребованы как в самых смелых проектах человечества (искусственный клапан сердца, термоядерный реактор), так и в традиционном машиностроении (торцевые уплотнения высокотемпературных агрессивных сред, антифрикционные вкладыши газодинамических подшипников и др.) при создании техники нового поколения. Конструктивное оформление ответственных узлов машиностроительной продукции с использованием BCN придают конечному продукту технические характеристики выше мирового уровня, обеспечивая его работоспособность в экстремальных условиях эксплуатации. Например:

– торцевое уплотнение энергонапряженных узлов трения работоспособно при рабочих температурах агрессивных сред до 2000°C;

- запирающий элемент и седло искусственного клапана сердца испытывают 40 млн двойных ударов в год. По результатам стендовых испытаний рабочий ресурс клапанов соизмерим с продолжительностью жизни человека с 5-кратным запасом;
- диафрагма термоядерного реактора серии «Токамак» центрирует водородную плазму с температурой выше 100 млн град. Детали выдерживают 8 тыс. тепловых импульсов без следов разрушений.

Экспорт нанотехнологий

Россия является пионером не только создания научных основ управления структурой и свойствами алмазоподобных нанопокровов, но и практического воплощения теории в производственные процессы. У всех на слуху, что фирмы Японии и Южной Кореи создают и продвигают на мировой рынок перспективные научные разработки. Однако мало кто знает, что подавляющее большинство этих разработок они вывезли из России [31].

В начале 1980-х гг. в г. Белгороде был разработан метод и создана промышленная установка для импульсного вакуумно-дугового напыления алмазоподобных покрытий, которая до сих пор остается одной из лучших в мире. Эти установки в середине 1990-х гг. были вывезены в Японию и Южную Корею, где по сей день продолжают работать, завоевывая мировой рынок.

Ученые Харьковского физико-технического института впервые в мире разработали физический метод нанесения упрочняющих покрытий, известный теперь под аббревиатурой PVD. Советский Союз сохранял приоритет в этой области до конца 1980 г., когда лицензия на использование технологии и все чертежи разработанной для нее установки были вывезены в США. Заметный рост числа публикаций по тематике DLC начался с 1985 г. и резко усилился после 1990 г., а в начале 2000-х гг. лидерство захватили США. Однако научный приоритет по-прежнему остается за нашей страной.

Российские предприниматели под научным руководством академика Российской академии наук М.Р. Предтеченского создали международную компанию OCSiAl (химические символы кислорода, углерода, кремния и алюминия), которая удовлетворяет 95% суммарной потребности мирового рынка одностенных углеродных нанотрубок (в компании предпочитают называть их графеновыми, что подчеркивает моноатомарность стенок нанотрубки) [32]. Торговая марка графеновых нанотрубок TUBALL. Компания имеет представительства в Европе, США, России, Китае (Шэньчжэнь, Шанхай), Гонконге, Корее, Малайзии, Японии, Индии, Австралии, на Тайване и в Мексике. Штаб-квартира компании расположена в Люксембурге, а научно-исследовательские отделения, которые называются TUBALL CENTERS, находятся в Новосибирске, Шанхае и Люксембурге. В Новосибирске же расположены две промышленные установки, которые производят графеновые нанотрубки в количестве 75 т/год.

Графеновые нанотрубки принципиально отличаются от многослойных углеродных нанотрубок, в которых влияние уникальных свойств наноразмерного состояния углерода в моноатомарном слое затухает влиянием последующих слоев. Введение от 0,01 до 0,001% графеновых нанотрубок многократно улучшает потребительские свойства практически всех материалов конструкционного и

функционального назначения, за исключением железа и его сплавов, так как углерод взаимодействует с железом в полном соответствии с диаграммой «железо-углерод». Технический потенциал данного направления высоко оценен государством: разработчики в 2019 г. были удостоены Государственной премии РФ.

Ученые Томского политехнического университета под руководством доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой наноматериалов и нанотехнологий, директора Наноцентра О.Л. Хасанова разработали промышленную технологию объемной нанокерамики, основанную на ультразвуковом воздействии в процессе прессования сухих полидисперсных порошков [33]. Технология, запатентованная как в России, так и в США, Южной Корее, Европе, Индии и других странах, по контрактам с корейскими фирмами электронной отрасли экспортирована для производства диэлектрических корпусов с прецизионными размерами для СВЧ-смесителей средств сотовой телефонии и подложек из сегнетоэлектрической керамики. По заказу китайской провинции Чунцин готовится экспорт технологии для нужд крупных предприятий электронной промышленности и телекоммуникационных средств.

Основополагающие работы по разработке промышленных способов получения углеродных нанотрубок выполнены профессором, доктором технических наук А.Г. Ткачевым, заведующим кафедрой Тамбовского государственного технического университета [34]. На основе его разработок в Германию и Японию экспортированы реакторы производительностью 2 т углеродных нанотрубок в год.

В завершение темы отметим, что все ведущие российские ученые в области нанотехнологии получили высшее образование до перехода на Болонскую систему образования. Объективные причины для замены выпускаемых высшей школой специалистов в определенной области знаний на ученые степени бакалавров и магистров отсутствуют. Бывший министр образования А.А. Фурсенко на конференции молодежного форума «Селигер-2007» заявил буквально следующее: «Недостатком советской системы образования была попытка формировать человека-творца, а сейчас задача заключается в том, чтобы взрастить квалифицированного потребителя, способного квалифицированно пользоваться результатами творчества других» [35]. Поэтому переход на Болонскую систему образования следует рассматривать как стратегическую ошибку властных структур.

Выводы

1. Нанотехнология оформилась в новое научное направление в недрах коллоидной химии.
2. Первое в мире промышленное производство наноматериалов было создано советскими учеными в 1950-х годах для нужд атомной отрасли задолго до признания мировым научно-техническим сообществом самого термина нанотехнология.
3. Российские ученые сохраняют ведущие роли во многих направлениях развития нанотехнологии.
4. Стоимость публикации в иностранных журналах, индексируемых Scopus и Web of Sciences, сопоставима или превышает реальную зарплату российских ученых. Большинство иностранных ученых русским языком не владеет, поэтому им трудно

оценить приоритет российских ученых. Низкий уровень реальной заработной платы российских ученых следует рассматривать как стратегическую ошибку властных структур.

5. Все ведущие российские ученые в области нанотехнологии получили высшее образование до перехода на Болонскую систему образования. Объективные причины для замены выпускаемых высшей школой специалистов в определенной области знаний на ученые степени бакалавров и магистров отсутствуют. Переход на Болонскую систему образования – другая стратегическая ошибка властных структур.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ:

профессор, доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет», e-mail: recom@list.ru

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Taniguchi N. On the Basic Concept of «Nano-Technology». *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng.* Part II. Tokyo: Japan Society of Precision Engineering; 1974.
2. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // *Ж. Рос. хим. об-ва им.Д.И. Менделеева*. – 2002. – 46 (5): 4-6.
[Richard P. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. An Invitation to Enter a New Field of Physics. *Caltech Engineering and Science*. 1960; 23 (5):22-36.]
3. Круглов А.К. *Как создавалась атомная промышленность в СССР*. – 2-е изд., испр. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1995. – 380 с.
[Kruglov A.K. *How the nuclear industry was created in the USSR*. – 2-e izd., ispr. – Moscow: Tsniiatominform; 1995. (In Russ.)]
4. Менделеев Д.И. *Основы химии*. – 7-е издание, вновь исправленное и дополненное. – СПб.: Типо-литография М. П. Фроловой, 1903. – 817 с.
[Mendeleev D.I. *Fundamentals of Chemistry*. – 7-e izdanie, vnov- dopolnennoe. – SPb.: Tipo-litpgraphiya M.P. Phrolovoi; 1903. (In Russ.)]
5. Зимон А.Д., Павлов А.Н. *Коллоидная химия наночастиц*. – М.: Научный мир, 2012. – 224 с.
[Zimon A.D., Pavlov A.N. *Colloidal chemistry of nanoparticles*. – Moscow: Nauchnyi mir; 2012. (In Russ.)]
6. Кузнецов Н.Т., Розанов И.А., Чудинова Н.Н. Анализ и синтез, гармония и контрапункт. К 100-летию со дня рождения академика И.В.Тананаева // *Вестник Российской Академии наук*. – 2004. – 74 (5): 460-466
[Kuznetsov N.T., Rozanov I.A., Chudinova N.N. Analysis and synthesis, harmony and counterpoint. To the 100th anniversary of the birth of Academician I. V. Tananaev. *Vestnik Rossiyskoi Akademii nauk*. 2004; 74 (5): 460-466 (In Russ.)]
7. Дружинин, Э.А. *Производства и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон*. – М.: ИздАТ, 2007. – 280 с.
[Druzhinin E.A. *Production and properties of Petryanov's filtering materials from ultra-thin polymer fibers*. Moscow: IzdAT; 2007. (In Russ.)]

8. Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // *Успехи физических наук*. – 1981. – 133 (4): 652-692
[Morokhov I.D., Petinov V.I., Trusov L.I., Petrunin V.F. Structure and properties of small metal particles. *Uspekhi phizicheskikh nauk*, 1981; 133 (4): 652-692 (In Russ.)]
9. Сергеев Г.Б. *Нанохимия*. – М.: Издательство МГУ, 2003. – 288 с.
[Sergeev G.B. *Nanochemistry*. Moscow: Izdatel-stvo MGU; 2003. (In Russ.)]
10. Волков Г.М. О критических параметрах нанотехнологии // *Нанотехника*. – 2006. – 1: 3-9
[Volkov G.M. On the critical parameters of nanotechnology. *Nanotekhnika*. 2006; 1: 3-9 (In Russ.)]
11. Андриевский Р.А. *Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы*. – М.: «Бином. Лаборатория знаний», 2012. – 251 с.
[Andrievskiy R.A. *Fundamentals of nanostructured materials science. Opportunities and Challenges*. Moscow: “Binom. Laboratoriya znaniy”; 2012. (In Russ.)]
12. Волков Г.М. *Нанотехнология в машиностроении*. – М.: ИНФРА-М, 2019. – 307 с.
[Volkov G.M. *Nanotechnology in mechanical engineering*. Moscow: INFRA-M; 2019. (In Russ.)]
13. Сладков А.М. *Карбин – третья аллотропная форма углерода*. – М.: Изд. Наука, 2003. – 152 с.
[Sladkov A.M. *Carbyne is the third allotropic form of carbon*. Moscow: Izd. Nauka; 2003. (In Russ.)]
14. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004; 306: 666–669.
15. Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // *Журнал физической химии*. – 1952. – 26 (1): 88-95
[Radushkevich L.V., Luk-yanovich V.M. On the structure of carbon formed during the thermal decomposition of carbon monoxide on an iron contact. *Zhurnal phizicheskoi khimii*. 1952; 26 (1): 88-95 (In Russ.)]
16. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д., Бабенко В.С. Карбидный механизм образования углеродистых отложений и их свойства на железохромовых катализаторах дегидрирования // *Кинетика и катализ*. – 1977. – 18: 1021.
[Buyanov R.A., Chesnokov V.V., Aphanas-ev A.D., Babenko V.S. Carbide Mechanism of Formation of Carbon Deposits and Their Properties on Iron-Chromium Dehydrogenation Catalysts. *Kinetika I kataliz*. 1977; 18: 1021. (In Russ.)]
17. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991; 354: 56-58.
18. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, V. Reshetov. Ultrahard and superhard phases of fullerite C60 : comparison with diamond on hardness and wear. *Diamond and Related Materials*. 1998; 7(2-5): 427-431.
19. A.N. Ponomarev, A.I. Shamesa. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // *Diamond and Related Materials*. 2009; 18: 505-510.

20. Алферов Ж. И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – 32 (1): 3-12.
[Alpherov Zh.I. History and future of semiconductor heterostructures. *Physica i tekhnika poluprovodnikov*.1998; 32 (1): 3-12. (In Russ.)]
21. Алексей Китаев [Электронный ресурс] – URL: <https://indicator.ru/label/aleksej-kitaev>. – (дата обращения: 03.03.2021 г.).
22. Даниленко В.В. *Синтез и спекание алмаза взрывом*. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
[Danilenko V.V. *Synthesis and sintering of diamond by explosion*. – Moscow: Energoatomizdat; 2003. (In Russ.)]
23. Aisenberg S., Shabot R.S. Ion-beam deposition of diamond-like carbon films. *J. Appl. Phys.* 1971; 42 (7): 2953–2958.
24. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. *Рост алмаза и графита из газовой фазы*. – М.: Наука, 1977. – 115 с.
[Deryagin B.V., Phedoseev D.V. *Growth of diamond and graphite from the gas phase*. Moscow: Nauka; 1977. (In Russ.)]
25. Конюшная Ю.П. *Открытия советских ученых. ч. 2: Химико-технологические и биологические науки*. – 3-е изд., доп. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 231с.
[Konyushaya Yu.P. *Discoveries of Soviet scientists. Part 2: Chemical-technological and biological sciences*. 3-e izd., dop. – Moscow: Izd-vo MGU; 1988. (In Russ.)]
26. Фигуровский Н.А., Соловьев Ю.И. *Александр Порфирьевич Бородин*. – Москва; Ленинград: Изд. и 2-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в М., 1950. – 212 с.
[Phigurovskiy N.A., Solov-ev Yu.I. *Aleksandr Porphir-evich Borodin*. Moscow; Leningrad: Izd. I 2-ya tip. Izd-va Akad. Nauk SSSR v M.; 1950. (In Russ.)]
27. Вохидов А.С. *Эпиламы и их возможные применения* // Международная энциклопедия. – СПб.: Нестор-История, 2015. – С. 93-99
[Vokhidov A.S. *Epilams and their possible applications*. Mezhdunarodnaya entsiklopediya. SPb.: Nestor-Istoriya; 2015. (In Russ.)]
28. Китайгородский И.И. *Новые материалы в технике и науке*. – М.: Наука, 1966. – 120 с.
[Kitaigorodskiy I.I. *New materials in technology and science*. Moscow: Nauka; 1966. (In Russ.)]
29. Валиев Р.З., Жилияев А.П., Лэнгдон Т.Дж. *Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения*. – СПб.: Эко-Вектор, 2017. – 479 с.
[Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Lengdon T.Dzh. *Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications*. SPb.: Eco-Vector; 2017. (In Russ.)]
30. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии // *Инженерно-строительный журнал*. – 2009. – 6 (8): 25-33
Ponomarev A.N. High quality concrete. Analysis of possibilities and practice of using nanotechnology methods. *Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal*. journal. 2009; 6 (8): 25-33 (In Russ.)]
31. Эксперт Online 2.0: Спящее лидерство [Электронный ресурс] – URL:<http://www.rusnanonet.ru/articles/41882>. – (дата обращения: 03.03.2021 г.).

32. OCSiAl – единственная компания, владеющая масштабируемой технологией промышленного синтеза графеновых нанотрубок [Электронный ресурс] – URL:<https://ocsial.com/ru/about/>. – (дата обращения: 03.03.2021 г.).
33. Новости сибирской науки. Ученые ТПУ разрабатывают уникальную бронекерамику [Электронный ресурс] – URL:<http://sib-science.info/ru/heis/kak-iz-dyma-sdelat-04112017>. – (дата обращения: 03.03.2021 г.).
34. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. *Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур*. – М.: «Издательство Машиностроение-1», 2007. – 316 с.
[Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. *Apparatus and methods for the synthesis of solid-state nanostructures*. Moscow: “Izdatel-stvo Mashinostroeniye-1”; 2007. (In Russ.)]
35. Фурсенко – нам творец не нужен, нам нужен – «профессиональный потребитель» [Электронный ресурс] – URL:<https://zen.yandex.ru/media/vln/fursenko-nam-tvorec-ne-nujen-nam-nujen--professionalnyi-potrebitel-5a8eb1a5610493d940e025c7>. – (дата обращения: 03.03.2021 г.).