

УДК 620.17:620.11:531.58

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БРОНЕЖИЛЕТІВ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ

Ю. Корчак¹, Л. Корчак²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
yurakorchak@yahoo.co.uk

²Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного
вул. Героїв Майдану, 32, 79012 Львів, Україна

Наведено огляд матеріалів для виготовлення бронежилетів як засобів індивідуального захисту. Порівняльний аналіз цих матеріалів засвідчив, що сьогодні найліпші властивості щодо міцності має текстильна броня типу кевлару. У перспективі її можуть виперeditи матеріали на основі таких наноматеріалів, як графен, вуглецеві нанотрубки, наноцелюлоза, які за ударною стійкістю та масою значно переважають і кевлар, і середньовуглецеву сталь. Однак у цьому випадку особливі вимоги ставлять до підкладок, які повинні ефективно гасити енергію удару, перешкоджаючи появі заброньових травм. Наведено дані щодо наукових досліджень міцності таких екзотичних речовин, як павутина та конструктивне виконання покриття у вигляді луски.

Ключові слова: модуль Юнга, міцність, твердість, бронежилет, кевлар, графен, вуглецеві нанотрубки, наноцелюлоза, поліетилен.

Новочасна агресія Російської Федерації проти України у 2014–2015 рр. поставила нові завдання перед оборонною промисловістю нашої держави щодо поліпшення і модернізації технічного оснащення Збройних сил. Це стосується також засобів індивідуального захисту військовослужбовців, зокрема, бронежилетів, шоломів, тактичних окулярів та рукавиць тощо. Стосовно бронежилетів, як ефективних засобів від ураження противником, завдання полягає перш за все у підвищенні їхньої ударної міцності за максимального зменшення маси та зниження затрат на виробництво. Нижче саме з цього погляду виконано порівняльний аналіз сучасних і перспективних матеріалів для виготовлення бронежилетів.

Перш ніж розпочати розгляд матеріалів, нагадаємо, які параметри характеризують їхню міцність.

Модуль Юнга (модуль пружності першого роду, або модуль пружності під час розтягу) E – фізична величина, що характеризує пружні властивості ізотропних речовин, тобто відношення нормального напруження σ до відносної деформації $\varepsilon = \Delta l/l$ (l – лінійний розмір): $E = \sigma/\varepsilon$ [Па] (E (сталь) = 210 ГПа; E (алмаз) = 1 220 ГПа) [1].

Твердість H_B – здатність матеріалу чинити опір проникненню в нього інших тіл. Одним з найпоширеніших методів визначення твердості є спосіб Брінеля [2]. Характеристикою твердості в цьому разі є так зване число твердості, яке визначають за допомо-

гою втискування в матеріал кульки з гартованої сталі. Числом твердості за Брінелем називають величину, що дорівнює відношенню втискувальної сили на площу кульової поверхні лунки (1):

$$H_B = \frac{P}{\pi D h} = \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}, \quad (1)$$

де D – діаметр кульки; d – діаметр відбитка; h – глибина відбитка.

Твердість у техніці прийнято вимірювати в $[\text{кГ}/\text{мм}^2]$ (у системі МКГСС кілограм-сила (кгс, або кГ) – сила, яка надає тілу з масою, що дорівнює масі міжнародного прототипу кілограма, “нормальне прискорення вільного падіння” ($9,80665 \text{ м}/\text{с}^2$); $1 \text{ кГ}/\text{мм}^2 \approx 10 \text{ МПа}$).

Між числом твердості за Брінелем та границею міцності (нормальне напруження, за якого відбувається руйнування матеріалу) для сталі зафіксовано досить чітку емпіричну залежність

$$\sigma_B \approx 0,36 \cdot H_B. \quad (2)$$

Значення σ_B для різних видів сталі є в межах 345–375 МПа.

З інших методів визначення твердості можна виділити ще метод Роквелла. Він полягає у втискуванні в матеріал алмазної пірамідки або гартованої кульки діаметром 1,59 мм [2]. У цьому випадку характеристикою твердості є глибина втискування.

Сталь

Сьогодні найпоширенішим матеріалом, який використовують для захисту від засобів ураження, що мають велику кінетичну енергію (автоматні кулі та кулі з гвинтівки), є металеві чи комбіновані захисні структури, які містять металеві, композиційні чи керамічні бронееlementи. Металева броня як клас охоплює броньовані сталі, високоміцні алюмінієві й титанові сплави. Найширше використовують сталеву броню. За її допомогою можна забезпечити захист аж до п'ятого класу за товщини бронееlementа 5,0–6,5 мм, що відповідає поверхневій густині 39–51 $\text{кг}/\text{м}^2$ [3]. Більші товщини сталевих бронееlementів недопустимі через їхню надто велику масу.

Броньована сталь є середньовуглецевою (0,3–0,55 % С), середньолегованою сталлю мартенситного класу. Їхніх високих характеристик за міцністю досягають унаслідок термообробки, яка передбачає загартування на мартенсит і низьке відпускання. Для того, щоб отримати уявлення про властивості й структуру броньованих сталей, коротко розглянемо їхній склад і головні перетворення, які відбуваються під час термообробки.

Як відомо, основою сталі є сплав заліза Fe і вуглецю С. Залізо має дві поліморфні модифікації α і γ . Модифікація Fe_α має ґратку об'ємноцентрованої комірки (ОЦК) та існує в двох інтервалах температур: до 911 і 1 392–1 539 °С. Модифікація Fe_γ має ґратку гранецентрованої комірки (ГЦК) та існує в інтервалі 911–1 392 °С. Ґратка ГЦК є компактнішою, ніж ґратка ОЦК. З огляду на це в разі фазового переходу $\alpha \rightarrow \gamma$ об'єм заліза зменшується приблизно на 1 %. Вуглець за нормальних умов існує в двох кристалічних модифікаціях (графіт – стабільна модифікація, алмаз – метастабільна модифікація) і аморфній формі у вигляді сажі. У складі сталі залізо і вуглець наявні у вигляді розчинів і хімічних сполук, які перебувають у таких фазах: ферит, аустеніт, цементит і графіт.

Ферит (Φ , α) – твердий розчин проникнення С у Fe_α , має ОЦК-гратку. Розчинність вуглецю в ОЦК-гратці дуже низька: у низькотемпературному фериті – 0,02 %, у високотемпературному – 0,1 %. Значна частина атомів вуглецю вимушена розміщуватися на дефектах гратки – вакансіях і дислокаціях. Ферит, крім вуглецю, розчиняє й інші елементи. Азот утворює твердий розчин проникнення, а метали, якими легують сталі, утворюють тверді розчини заміщення. Ферит – м'яка пластична фаза, має такі механічні властивості: $\sigma_B = 300$ МПа, $H_B = 80\text{--}100$ кГ/мм².

Аустеніт (A , γ) – твердий розчин проникнення С у Fe_γ , має ГЦК-гратку. Розчинність вуглецю в ГЦК-гратці достатньо велика і досягає 2,14 %. Аустеніт пластичний, однак міцніший, ніж ферит. Твердість аустеніту $H_B = 150\text{--}200$ кГ/мм².

Цементит (C) – хімічна сполука заліза з вуглецем Fe_3C , яка містить 6,67 % вуглецю, має складну ромбічну структуру зі щільним упакуванням атомів. За нормальних умов цементит досить твердий ($H_B = 800$ кГ/мм²) і крихкий. За високих температур цементит нестійкий і розкладається на аустеніт та графіт.

Графіт – вуглець, який виділяється у вільному стані. Має гексагональну кристалічну гратку, неміцний, м'який ($H_B = 3$ кГ/мм²).

Якщо аустеніт швидко переохолодити, то внаслідок перетворення Fe_γ у Fe_α утвориться перенасичений твердий розчин вуглецю у Fe_α – *мартенсит*. Перетворення є бездифузійним (швидким), вуглець з розчину не виділяється. Мартенсит має особливу пластичну структуру, його твердість дуже висока. Термообробку сталі на структуру мартенситу називають *загартуванням*. Після загартування на мартенсит сталь стає крихкою. Мартенсит є нерівноважною структурою – у разі нагрівання (відпускання) дифузійна рухливість атомів вуглецю зростає і мартенсит починає перебудовуватися в суміш Φ – C . Завдання відпускання мартенситу полягає в тому, щоб наблизити мартенсит до рівноважної структури.

Чим вища температура відпускання $T_{\text{від}}$, тим ближче структура сталі до рівноважної, сталь м'якне, а її крихкість зменшується. Розрізняють *низьке* відпускання $T_{\text{від}} < 350\text{--}380^\circ\text{C}$, унаслідок якого отримують рівноважну суміш Φ – C – *тростит* відпускання, і *високе* відпускання $T_{\text{від}} < 400\text{--}650^\circ\text{C}$, для якого характерне укрупнення (коагуляція) частинок цементиту. Структуру, яку отримують унаслідок високого відпускання, називають *сорбітом* відпускання. Для сорбіту відпускання характерна достатньо висока ударна в'язкість.

Крім термообробки, сталі зміцнюють їхнім раціональним легуванням і за допомогою термомеханічної обробки (ТМО) – поєднання термообробки з деформаційним зміцненням.

Механізми легування сталей достатньо складні й ґрунтуються на тому, що легувальні елементи змінюють температури поліморфних перетворень заліза, впливають на розчинність вуглецю в аустеніті й на хімічний склад сталей. У разі введення до складу сталей таких легувальних елементів, як манган і нікель, ГЦК-гратка аустеніту стає стійкою за кімнатної температури. Відповідні сталі називають аустенічними. Ці сталі мають не тільки високі значення характеристик за міцністю, а й достатньо високу ударну в'язкість і здатність до деформаційного зміцнення. У випадку введення як легувальних елементів хрому, молібдену, вольфраму, ванадію, кремнію тощо температурний інтервал стійкості аустеніту зменшується і, відповідно, зростає температурний інтервал стій-

кості фериту. Перелічені легувальні елементи сприяють збільшенню межі плинності, границі міцності і твердості сталей.

Під час деформування сталей (прокатування, штампування, кування та ін.) відбувається подрібнення мікроструктури, збільшується густина дислокацій – структура стає одноріднішою. Дрібнозернистий матеріал має вищу міцність унаслідок більшої площі меж між зернами, які є природним бар'єром під час руху дислокацій. Зв'язок між межею плинності і характерним розміром зерна можна описати за допомогою рівняння Холла–Петча [4]

$$\sigma_m = \sigma_{m0} + k / \sqrt{\delta}, \quad (3)$$

де σ_{m0} – теоретична межа плинності монокристала; k – емпірична стала; δ – розмір зерна.

Залежність межі плинності на зсув τ_m від густини дислокацій описує відоме співвідношення теорії дислокацій

$$\tau_m = \tau_{m0} + \alpha Gb\sqrt{N}, \quad (4)$$

де τ_{m0} – межа плинності матеріалу на зсув у відпаленому стані; $\alpha \approx 0,5$ – коефіцієнт, визначений властивостями металу і типом дислокаційної структури; G – модуль зсуву; b – вектор Бюргерса; N – густина дислокацій.

Отже, для збільшення міцності сталей потрібно намагатися створювати наддрібнозернисту структуру, насичену дислокаціями.

У засобах індивідуального захисту застосовують протикульові броньовані сталі високої твердості, у яких як легувальні елементи можна використовувати хром, нікель, молібден, ванадій, кремній. Складність створення таких сталей зумовлена необхідністю поєднання екстремально високих значень твердості й міцності, які забезпечують опір проникненню кулі, і достатнього рівня пластичності та в'язкості для запобігання крихкому руйнуванню сталевого броньованого елемента. Як високотверді крихкі, так і в'язкі пластичні сталі, для яких характерна невисока твердість, мають низьку протикульову стійкість.

Кульову стійкість броньованої сталі можна підвищити, збільшивши її твердість. Однак у разі достатньо великої твердості перешкоди з гомогенної вуглецевої броньованої сталі вона стає крихкою і під час обстрілювання навіть звичайними сталевими кулями зазнає ураження за типом пролomu чи розколювання. Для того щоб уникнути цього, необхідно зберегти пластичність сталі. Одним із можливих способів підвищення кульової стійкості є створення біметалевої броні з зовнішнім високотвердим шаром і внутрішнім в'язким шаром. Таку броню можна отримати, наприклад, способом зварювання вибухом, пакетним прокатуванням чи ін.

Кевлар

Кевлар – торгова назва арамиду (поліпарафенілен-терефталаміду), синтетичного волокна, яке має високу міцність (у п'ять разів міцніше, ніж сталь). Уперше кевлар отримала група Стефані Кволек 1964 р. в американській компанії *DuPont*, технологія виробництва розроблена цією ж компанією 1965 р., з початку 1970-х років розпочато його комерційне застосування [5].

Сучасний кевлар – на диво легкий і м'який матеріал, який у вогні не горить і навіть майже не тліє, вологу прекрасно вбирає, даючи змогу шкіряним покривам “дихати”, а за

міцністю перевершує сталь у рази, витримуючи навантаження на розривання в межах 2 500 Н [6]. Та й обробка тканини достатньо легка й не потребує вузькопрофільного обладнання. Виробляють його за низької температури поліконденсацією в розчині. До розчин додають реагенти та інтенсивно перемішують. З цього розчину виділяється полімер у вигляді крихти або гелю. Далі його промивають і висушують. Потім полімер розчиняють у сильних кислотах (наприклад, у сірчаній). З отриманого розчину методом екструзії формують нитки і волокна. Їх промивають і просушують. Кевларові волокна – кристалізований полімер. Їхня структура відрізняється високим ступенем твердості. Це зумовлено наявністю бензольних кілець, які з'єднані між собою міцними водневими зв'язками N–H...O (рис. 1, *a*). За структурою кевлар належить до сітчастих полімерів. Його виробляють у вигляді технічних ниток, які мають різну лінійну густину і структуру (див. рис. 1, *б*). Кількість волокон у нитках може бути різною: від 130 до 1 000 у разі виробництва кевларової тканини і від 500 до 10 000 у випадку виготовлення корду і канатів. Волокна непрозорі, їхній середній діаметр – 11 мкм. Застосовують кевлар у тих галузях, де надзвичайно важливі стійкість до зношування і термічна стабільність, низька структурна твердість і максимальна легкість, а також відмінна міцність за малої маси.

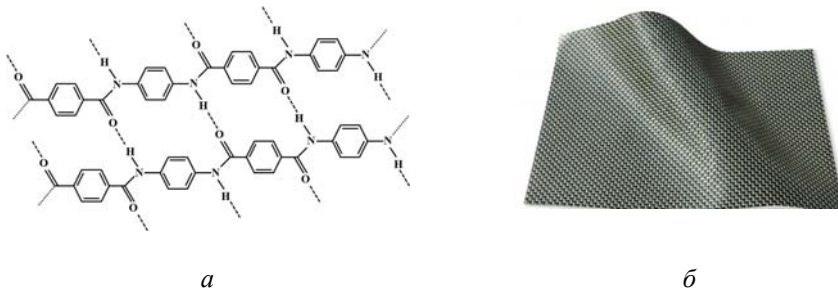


Рис. 1. Структурна формула арамідного волокна (*a*) та зовнішній вигляд кевларової тканини (*б*).

Тому немає нічого дивного в тому, що цей матеріал використовують для виготовлення засобів індивідуального захисту, зокрема, бронежилетів, шоломів, тактичних рукавиць (рис. 2). До речі, саме з цієї тканини і виробляють засоби пасивного захисту, прийняті на озброєння в НАТО.



Рис. 2. Промислові зразки бронежилета (*a*), шолома (*б*) і тактичних рукавиць (*в*), виготовлених на основі кевларової тканини.

Бронежилет з кевлару справді вважають одним із найнадійніших засобів індивідуального пасивного захисту. Завдяки унікальній легкості, міцності й відносній довговічності така “броня” здатна захистити власника від дотичних ударів холодної зброї і

пом'якшити наслідки потрапляння куль, перешкоджаючи проникненню і поширенню уламків. Проте кевлар – це все-таки м'яка броня, яка не врятує від пострілу впритул чи проникного удару ножом або шилом, тому розроблені моделі зі спеціальними твердими панелями, завданням яких є додаткова амортизація удару. До недоліків кевлару належить світлочутливість – у разі тривалого перебування під сонячними променями цей матеріал починає руйнуватися, хоча і дуже-дуже повільно. Оптимальним способом усунення цього стало вшивання елементів з кевларовими нитками у щільнішу тканину. Сьогодні ціна на вироби з параамідними нитками достатньо висока, і саме це перешкоджає загальній “кевларизації”.

Заради справедливості зазначимо ще кілька недоліків м'якої броні. До них, безумовно, належать гігроскопічність і старіння. Арамідні тканини у вологому стані втрачають до 40 % міцності. Після висихання властивості тканини відновлюються. Плин часу також позначається на характеристиках міцності волокон, проте, на відміну від згаданого випадку, втрата корисних властивостей є незворотним процесом. Тому виробники зазвичай дають гарантію на бронезилет з арамідних волокон терміном на п'ять років. Для захисту від вологи бронепанелі поміщають у водовідштовхувальні чохла або застосовують просочення спеціальним розчином. Захистити бронезилет від впливу часу дає змогу резерв міцності, а також ті ж самі просочення. Найменше наведені недоліки виражені в сучасних волокнах *тварон Мікрофілдамент* від компанії *Акзо Нобел*. Це волокно на заводі проходить спеціальне просочення й обробку. Такі процеси забезпечують його захист від вологи, аж до тривалого перебування користувача, одягненого в такий бронезилет, у воді. А гарантія на тканину в цих виробників становить не п'ять, а десять років. Якщо говорити про недоліки такого волокна, то до них належать порівняно невелика міцність на розривання, яка визначена показниками близько 28 кГ/мм². Як засвідчили досліді з такими жилетами, на балістичні властивості розглянутої тканини невелика міцність на розривання ніяк не вплинула [7].

Графен

Графен – ультратонкий, надміцний і жаростійкий матеріал з незвичайними властивостями теплопровідності. Він є двовимірною алотропною модифікацією вуглецю, тобто шаром речовини товщиною в один атом, що об'єднаний за допомогою σ - і π -зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку (рис. 3). Графен можна уявити собі як двовимірний “зріз” кристалічних гексагональних ґраток графіту.

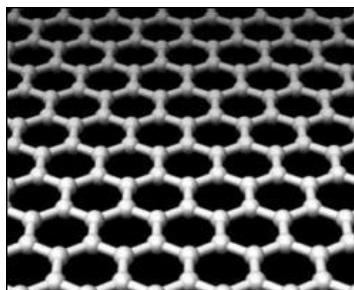


Рис. 3. Структура графену [8, 9].

Перші спроби виділити графен ґрунтувалися на методі хімічного відшаровування. Для цього зразок графіту спочатку розшаровували так, що площини графену відокремлювалися проміжними шарами атомів чи молекул. Звичайно в підсумку отримували нові 3D-матеріали. Однак у деяких випадках між атомними площинами вдавалось розмістити великі молекули, що забезпечувало ліпше розділення, і утворені структури можна було розглядати як ізольовані шари графену, вбудовані у 3D-матрицю.

Була невелика кількість спроб вирощувати графен. У разі використання підходу, аналогічного до вирощування вуглецевих нанотрубок, отримували графітові плівки товщиною понад 100 шарів. З іншого боку, графен з одним і декількома шарами вирощений епітаксійно внаслідок осадження з газоподібної фази вуглеводів на металеву підкладку і подальшої термічної декомпозиції карбїду кремнію (SiC). Такі плівки вивчали методами фізики поверхневих шарів і їхня якість була невідома.

У 2004 р. спільними зусиллями фізиків з Манчестерського університету (Велика Британія) під керівництвом Андре Гейма та Інституту проблем технології мікроелектроніки й особливо чистих металів у Чернооголовці (Російська Федерація) під керівництвом Костянтина Новосьолова графен вдалося нарешті отримати. Це реалізовано за допомогою вдосконаленої техніки мікромеханічного сколювання. Головною складовою успіху виявилось спостереження, що графен стає видимим в оптичному мікроскопі, якщо його помістити на поверхні кремнієвої підкладки з ретельно вибраною товщиною шару SiO₂, формуючи слабку інтерференційну картину порівняно з чистою підкладкою. У 2010 р. А. Гейм і К. Новосьолов отримали Нобелівську премію з фізики за дослідження властивостей графену.

Експерименти, проведені 2008 р. групою фізиків Колумбійського університету (США), засвідчили, що графен є найтвердішим матеріалом з відомих науці сьогодні. Свої висновки вчені опублікували в журналі "Science" [8].

Фізики з Колумбійського університету вивчали механічні властивості графену. У своїх експериментах вони використовували частинки графену діаметром 10–20 мкм. Учені поміщали частинки на кристалічну пластину з отворами діаметром від 1,0 до 1,5 мкм. Вони "тиснули" на незакріплені частинки графену, розташовані над отворами, за допомогою алмазної голки атомно-силового мікроскопа й оцінювали, наскільки сильно вони деформуються (рис. 4).

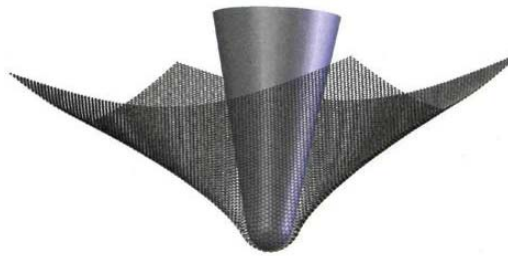


Рис. 4. Схема дослідження механічних властивостей графену із використанням алмазної голки атомно-силового мікроскопа [9].

Дослідники виявили, що перш ніж частинки графену почнуть руйнуватися, їх можна протиснути донизу приблизно на 100 нм із силою близько 2,9 мкН. Відповідно до

підрахунків учених, це відповідає границі міцності на розривання, що дорівнює 55 Н/м. Якби фізикам вдалося одержати шар графену товщиною зі звичайну харчову плівку (близько 100 нм), то для її розривання потрібно було б прикласти силу близько 20 кН. Якщо взяти до уваги, що вага тіла – це сила, з якою воно тисне на опору, то для розривання гіпотетичної графенової плівки потрібно було б тіло масою близько 2 т.

Пізніше американські дослідники, а саме – група вчених під керівництвом Че-Хван Лі з Університету Массачусетс-Амхерст (США), провели балістичні випробування, обстрілявши листи графену невеликими скляними кулями (рис. 5) [9]. Як порох використовували частинки золота, а як нагрівач – лазер, тобто лазерний імпульс нагрівав золоті нитки доти, доки ті не випарувалися, імітуючи дію пороху, щоб запустити скляну кулю мікронного розміру. У підсумку куля вилітала зі швидкістю 10 800 км/год, що становить приблизно третину від швидкості звичайної кулі. Може здатися, що умови тестування занадто “м’які”, проте саме за таких же умов учені колись перевіряли ударостійкість сталі й кевлару.

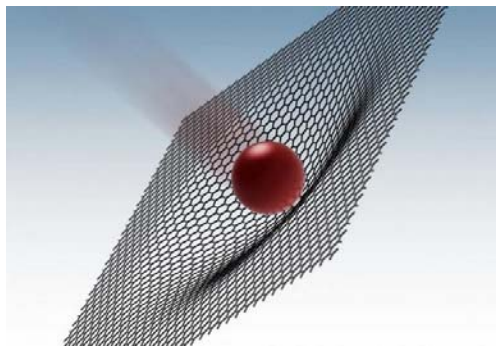


Рис. 5. Балістичні випробування графену на міцність [9].

Результати дослідження, опубліковані в журналі “Science”, засвідчують, що шар цього матеріалу товщиною всього в один атом поглинає енергію високошвидкісного удару ліпше, ніж сталь. Американські вчені вивчали, як скляні мікрокулі впливають на листи графену різної товщини – від 10 до 100 шарів речовини. Спостереження за допомогою електронного мікроскопа довели, що графен розсіює енергію удару, витягуючись у форму конуса, у якому потім утворюються мікротріщини. Рівномірне (правильніше, ізотропне) розташування атомів у кристалічній ґратці графену давало змогу цю енергію розподілити по суттєвій площі листів, що звело пошкодження лише до появи крихітних тріщин навколо точки удару. Балістичний тест засвідчив, що незвичайна сила, еластичність і міцність графену дають йому змогу поглинати в 11 разів сильніший імпульс, ніж може витримати сталь, а від кевлару, який використовують у в бронежилетах, графен міцніший удвічі.

Незважаючи на це, після потрапляння мікрокуль у графені з’явилися отвори – саме це може стати потенційним недоліком у разі практичного застосування матеріалу. Вчені, проте, вважають: якщо з’єднати графен з додатковими матеріалами, то це допоможе запобігти появі тріщин і вирішить проблему. Вони уже давно зацікавились графеном як варіантом для бронежилетів, однак праця Лі – це перший документ, у якому детально описано те, як матеріал поглинає кінетичну енергію. Звукові хвилі в графені поширю-

ються втричі швидше, ніж у сталі, а це означає, що графен може швидше поглинати і розсіювати їхню енергію, ефективно сповільнюючи снаряд і запобігаючи його проникненню.

Технологію, яка дає змогу виробляти дешевий графен і одержувати матеріал найвищої якості, опрацював і запатентував колектив під керівництвом Володимира Струпінського з Інституту технології електронних матеріалів (Польща) 2011 р. У 2014 р. у Польщі вперше в світі налагодили промислове виробництво графену [10].

Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки є протяжними структурами у вигляді порожнистого циліндра, які складаються з одного чи декількох згорнутих у трубку графітових шарів з гексагональною організацією вуглецевих атомів (рис. 6).

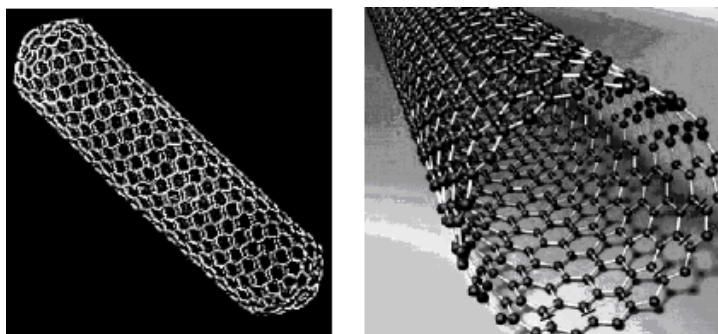


Рис. 6. Структура вуглецевих нанотрубок [13].

Вуглецеві нанотрубки як нову алотропну форму вуглецю відкрив японський фізик С. Ііджима у 1991 р. [11].

Діаметр вуглецевих нанотрубок становить 1–150 нм, а довжина – десятки і сотні мікрометрів та постійно зростає з удосконаленням технології їхнього отримання.

Спочатку головним методом одержання вуглецевих нанотрубок був метод випаровування графіту в електричній дузі в потоці інертного газу. Його активно використовують і нині.

Таким же способом за наявності CeO_2 та нанорозмірного нікелю отримано одношарові вуглецеві нанотрубки 0,79 нм. Дугу замінило випаровування графітової мішені в нагрітій печі сканувальним променем лазера. Сьогодні щораз поширенішим стає каталітичний піроліз метану, ацетилену й оксиду вуглецю [12]. Нанотрубки з діаметром 20–60 нм отримано в разі згоряння метану на дротині Ni–Cr. Багатшарові нанотрубки довжиною 30–130 мкм із внутрішнім діаметром 10–200 нм синтезовано з високим виходом у ході піролізу аерозолу, розчину бензолу з фероценом за температури 800–950 °С. Значимо, що сьогодні виробництво вуглецевих нанотрубок є дороге. Зокрема, ціна 1 г цього матеріалу становить приблизно 500 дол.

На поверхні трубки атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шестикутників. Кінці трубки закриті за допомогою шести п'ятикутників. Фактично нанотрубку можна уявити собі як лист графіту, згорнутий у безшовний циліндр (див. рис. 6).

Вуглецеві нанотрубки можуть мати різну атомну структуру (зигзагоподібну, хіральну, спіралеподібну) і, відповідно, різні властивості.

Існують і багат шарові нанотрубки, які відрізняються від одношарових значно більшою різноманітністю форм і конфігурацій як у поздовжньому, так і в поперечному напрямі. Структура типу “російської матрьошки” (*russiadolls*) є сукупністю коаксіально укладених одна в одну одношарових нанотрубок [13]. Інший різновид такої структури – сукупність укладених коаксіальних призм [13]. Є структури, що подібні на сувій. Реалізація тієї чи іншої структури в конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

Сьогодні вирощують у достатній кількості не тільки одинарні нанотрубки, а й упорядковані агрегати – зв’язки (*bundles*), колонії (*arrays*) і троси (*ropes*), якими можна маніпулювати під час утворення пристроїв і приладів [13].

Як основа функціональних матеріалів і пристроїв найперспективнішими є однорідні одношарові нанотрубки, які можуть бути практично бездефектними.

Основним елементом вуглецевих нанотрубок є згорнутий у циліндр графеновий лист, тобто моношар, викладений правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю. За кількістю шарів, які утворюють нанотрубку, розрізняють одно- та багатостінні нанотрубки.

Дослідження за допомогою електронної мікроскопії засвідчують, що більшість нанотрубок складається з декількох графенових шарів – чи вкладених один в один, чи накручених на одну вісь. Відстань між сусідніми графеновими шарами дорівнює приблизно 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. На практиці ця відстань спотворена внаслідок впливу сусідніх нанотрубок. Наявність дефектів призводить до спотворення прямолінійної форми нанотрубки у формі гармошки.

Ще один тип дефектів багат шарових нанотрубок пов’язаний з розміщенням у поверхні, яка складається з правильних шестикутників, деякої кількості п’ятикутників та семикутників. Це призводить до порушення циліндричної форми, причому розміщення п’ятикутника створює опуклий вигин, а розміщення семикутника – увігнутість. Отже, подібні дефекти зумовлюють появу зігнутих та спіралеподібних нанотрубок. Різні структурні характеристики вуглецевих нанотрубок повинні приводити до відмінностей в електронній структурі цих об’єктів.

Вуглецеві нанотрубки мають справді унікальні властивості: і електричні, і капілярні, і сорбувальні, і оптоелектронні тощо. Розглянемо механічні властивості вуглецевих нанотрубок як перспективних матеріалів для виготовлення бронезилетів. Саме завдяки особливостям будови (високій міцності зв’язку, високій щільності упакування атомів, відсутності чи малій щільності дефектів структури) нанотрубки мають унікальні фізико-хімічні, механічні властивості.

Збільшення різноманітності незвичайних властивостей нанотрубок і широкі перспективи утворення на їхній основі функціональних і конструкційних матеріалів дає змогу модифікувати вуглецеві нанотрубки декількома способами, а саме:

- заповненням внутрішніх порожнин речовинами, які змінюють їхні електронні, магнітні чи механічні властивості;
- “щепленням” до вуглецевих нанотрубок різних функціональних груп;
- заміщенням частини вуглецевих атомів у вуглецевих нанотрубках на атоми інших елементів;

– частковим чи повним “розкриттям” подвійних зв’язків на бокових поверхнях унаслідок з’єднання тих чи інших реагентів.

Серед багатьох незвичайних властивостей вуглецевих нанотрубок та їхніх модифікацій найважливішими є такі:

- нанотрубки виявляють високі значення міцності на розтягнення та вигин;
- зв’язки між атомами вуглецю в графітовому листі є найсильнішими серед відомих;
- щільність одношарових вуглецевих нанотрубок у 5 разів менша, ніж щільність сталі, а міцність у 20 разів вища;
- питома міцність нанотрубок може більше ніж у 100 разів перевищувати аналогічний параметр для сталі.

Модуль Юнга вуглецевих нанотрубок у понад 10 разів вищий, ніж у сталі, що визначає їхню високу твердість. Водночас вуглецеві нанотрубки дуже пружні у разі вигинання, що зумовлено малою товщиною стінки нанотрубки (~ 0,43 нм), їхньою бездефектністю. Крім того, вуглецеві кільця стінок у вигляді правильних шестикутників під час вигинання змінюють свою структуру, проте не рвуться (рис. 7) [13].



Рис. 7. Деформації вуглецевих нанотрубок у напрямі, перпендикулярному до осі трубки [13].

Із таких трубок можна виготовляти легкі композитні матеріали граничної міцності для потреб техніки нового століття – силових елементів мостів і споруд, конструкцій компактних літальних апаратів, елементів турбін, силових блоків двигунів з гранично малим питомим споживанням палива тощо, у тому числі бронежилетів.

Вуглецеві нанотрубки – ідеальний зміцнювальний матеріал для композитних матеріалів з полімерною, металевою матрицею. Наприклад, додавання лише 10–12 % багатшарових вуглецевих нанотрубок до пропілену приводить до подвоєння його міцності на розривання. Додавання 5% нанотрубок до алюмінію збільшує міцність на розривання удвічі.

Перспективні матеріали

Крім уже розглянутих вище матеріалів, схарактеризуємо і такі “екзотичні” матеріали для індивідуальних засобів пасивного захисту, як поліетилен, наноцелюлоза, луска, павутина.

Наприклад, целюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n – найпоширеніший біологічний полімер на нашій планеті. З нього вибудовані стінки клітин рослин і бактерій. Довгі ланцюжки молекул

глюкози, до складу якої входять атоми вуглецю, водню та кисню, утворюють заплутані в складний візерунок целюлозні волокна (рис. 8). Така природна конструкція забезпечує достатню міцність клітинних структур. Однак вироби з целюлози, джерелом якої слугує, головню, деревина, не відрізняються міцністю і довговічністю.

Сьогодні у промисловості використовують лише два джерела целюлози – бавовну і деревну масу. Після хімічної обробки целюлози з неї можна отримати найрізноманітніші вироби – волокна віскози для виробництва тканин, целофан та інші пластичні матеріали. Целюлозу також застосовують для виготовлення паперу. А, наприклад, бавовна, яка на 99,8 % складається з целюлози, після обробки сумішшю азотної і сірчаної кислот перетворюється в піроксилін, який є вибуховою речовиною. Звичайно процес промислового виробництва целюлози полягає в тому, що після руйнування механічної структури природної сировини з неї за допомогою хімічних розчинників вимивають лігнін, після чого залишається водяна суспензія целюлозних волокон.

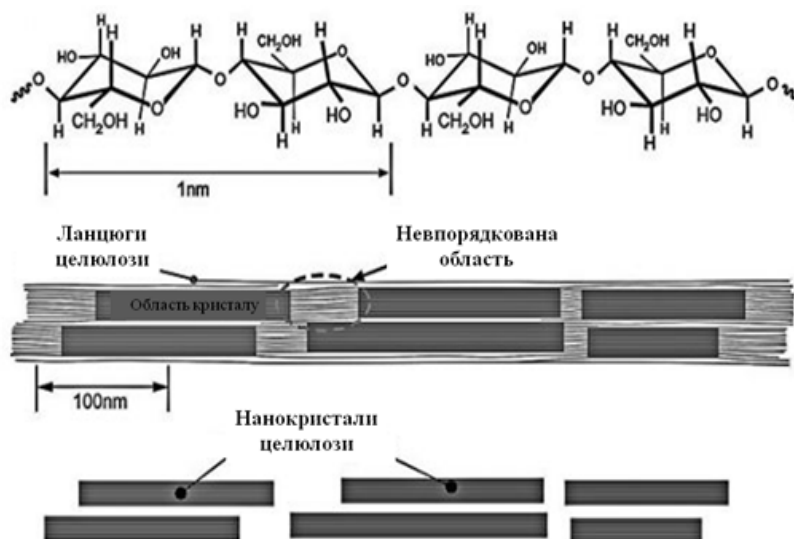


Рис. 8. Структура целюлози та етапи створення наноцелюлози [14].

Як вдалося настільки радикально підвищити міцність целюлозного волокна? Річ у тому, що волокна неоднорідні на всій довжині. Ділянки з неупорядкованим розташуванням молекул чергуються з ділянками, де розташування молекул чітко визначене [14].

У так званих нанофібрилах міцність структури забезпечена не тільки внутрішньо-молекулярними зв'язками, а й водневими зв'язками молекул між собою. Вони і надають целюлозі властивості нанокристалів.

Американським ученим вдалося “вимити” аморфні ділянки, застосувавши метод кислотного гідролізу. Технологія дає змогу отримати з вихідної сировини близько 30 % готового продукту з надзвичайними властивостями (див. рис. 8).

Це межа можливостей, яка визначена співвідношенням кристалічної та аморфної целюлози у вихідній сировині. Сьогодні собівартість целюлозних нанокристалів стано-

вить близько 10 дол. за 1 кг. Подальше зменшення вартості можливе в разі розширення обсягів виробництва і може досягнути 1–2 дол.

Однак не треба ідеалізувати кристалічну целюлозу. Її слабе місце – гігроскопічність. У звичайних умовах вода не може розчинити целюлозу, ні деполімеризувати волокна, ні зруйнувати її міжмолекулярні зв'язки. Незважаючи на це, новий матеріал за достатньої кількості води розбухає вдвічі від сухого стану.

Для боротьби з набуханням планують обробляти поверхні й робити їх водовідштовхувальними завдяки перетворенню зовнішнього шару чи покриття захисними матеріалами [14].

Наноцелюлоза подібна на звичайну целюлозу, проте ще більш універсальна. Вона є набором нанорозмірних волокон целюлози з великим співвідношенням довжини і ширини. Типова ширина такого волокна – 5–20 нм, а поздовжній розмір змінюється від 10 нм до декількох мікронів. Матеріал має властивість псевдопластичності – він стає в'язким за звичайних умов і веде себе як рідина під час фізичної взаємодії (поштовхів, ударів). Такі властивості дають змогу створювати з нього надлегкі й надміцні матеріали, які за міцністю нічим не поступаються кевлару. Вимірювання засвідчують, що міцність наноцелюлози приблизно на 15 % перевищує міцність кевлару і дорівнює міцності вуглецевих волокон. Якщо порівнювати ці показники з деревиною, то міцність дуба в півтора десятка разів менша, ніж нового матеріалу, а міцність на розривання менша у 75 разів. Досі основним стримувальним чинником поширення цього матеріалу були висока собівартість і складність виробництва [15].

Сьогодні вже розпочато виробництво бронезилетів та броні для бойової техніки з використанням поліетиленових матеріалів. Адже поліетиленові волокна за міцністю нічим не поступаються кевларовим, проте густину мають у півтора раза меншу, і, відповідно, меншу масу [3].

Компанії *BAE Systems* (Велика Британія) та *Anjani Technoplast* (Індія) найближчим часом створять спільне підприємство з виробництва легкої броні з “Tensylon” – легкого і міцного матеріалу на основі поліетилену (рис. 9). Спільне підприємство вироблятиме пластикові елементи броні для бронезилетів та військової техніки.

Обидві компанії впевнені в успіху, оскільки “Tensylon” пройшов перевірку в ході операцій в Іраку та Афганістані. Зокрема, деякі з елементів захисту американських бронемашин від мін виробляли з поліетилену.



Рис. 9. Поліетиленова броня “Tensylon” [16].

Зазначимо, що поліетилен щораз частіше привертає увагу військових як матеріал, який можна використовувати для виробництва легкої та міцної броні. Наприклад, морська піхота США проводить тендер на створення захисних пластикових шоломів. Декілька варіантів поліетиленових шоломів уже використано, однак вони не захистили солдатів ані від куль, ані від сильного удару тупим предметом. Складність створення шоломів полягає в тому, що ввігнуті поліетиленові елементи відрізняються меншою міцністю порівняно з плоскими пластиковими елементами. Проте плоскі поліетиленові вставлення у броні визнано ефективними, їх уже широко використовують у поліцейських бронежилетах у США та Європі [16]. Однак зазначимо, що поліетиленові волокна мають обмежену температуру експлуатації (90–100 °С) і достатньо високу горючість [3].

Ще один варіант поліпшення властивостей бронежилетів – незвичне конструктивне використання відомих надміцних матеріалів, зокрема у вигляді луски. Луска з риб – досить цікавий біологічний матеріал: з одного боку, вона захищає риб, а з іншого, – дає змогу їм рухатися. Більшість досліджень луски були зосереджені на тому, з яких речовин вона складається і як її пластичність та еластичність впливає на захисні властивості. Проте Ранаджай Гош, молодший науковий співробітник з Північно-Східного університету (Бостон, США), і його колеги вибрали інший спосіб.



Рис. 10. Поведінка поверхневого покриття матеріалу у вигляді луски під час деформації вигину [17].

Наукова група взяла м'яку підкладку й почала додавати до неї “лусочки” певного розміру і дивитися, як це впливатиме на її властивості. З додаванням 3D-друкованих “лусочок” матеріал ставав твердішим, його було набагато складніше пробити. Тобто ці “лусочки”, розставлені в певному порядку, створювали “структурну твердість” (рис. 10). Р. Гош саме її називає основою розробленої технології. Теоретично ці напрацювання можуть допомогти у створенні досконалішої броні, аналогічної до тої, яка є у тварин. Адже їм для порівнянного рівня захисту не потрібно надміцних матеріалів, якими користуються люди. Уже не кажучи про те, що луска може виконувати й інші функції. “Луска багатьох тварин оптимізована часто під абсолютно різні завдання. Вона забезпечує захист (у деяких риб), мобільність (у змії) або забарвлення (у метеликів) – залежно від шансів на виживання і репродукцію”. За словами Р. Гоша, є змогу створити захисну систему, яка поєднуватиме в собі всі ці функції.

Для досягнення цієї мети сьогодні розглядають різні матеріали, використовуючи і 3D-друк, і нановиробництва [17]. Однак у процесі потрібно буде вирішити проблему нагрівання і генерування енергії під час взаємодії лусочок одна з одною.

Природа створила багато матеріалів з незвичайними властивостями, які й не снилися матеріалознавцям. Узяти, наприклад, звичайну павутину. Ці тендітні шовкові нитки у п'ять разів міцніші від сталі й здатні витягуватися на третину своєї довжини. Зазначимо, що йдеться лише про один тип павутини, яка є дуже товстою (близько 5 мікронів) і з якої павуки будують каркас своєї сітки.

Матеріал з такими властивостями вкрай потрібний людству. Він чудово підходить для виготовлення парашутів, бронезилетів тощо. Здавалося б, треба лише посадити тисячу павуків у цех, і нехай плетуть свою павутину. Проте павуки на роль верстатів не надаються: робота забирає в них надто багато сил, тому після кожних 30–35 м сплетеної павутини вони змушені відновлювати сили протягом декількох днів. Не кажучи вже про те, що павуки в одній банці не житимуть, вони просто з'їдять один одного.

Як засвідчили дослідження в багатьох лабораторіях світу, павуковий шовк – це надскладний композиційний матеріал, компонентами якого є два види білків і 5–6 % води. Молекули білків сплетені так, що одна частина білка перебуває в аморфному стані, а інша частина (від 30 до 45 %) – у вигляді кристалів (перші з білків забезпечують еластичність, а другі – міцність). Виготовити такий матеріал неможливо. Тому вченим залишився один вихід – скористатися біотехнологіями.

Нещодавно науковці розшифрували ген, який відповідає за вироблення білків каркасної нитки в павука-хрестоносця Уемури – великого, завбільшки з пів кулака, павука, який живе на Далекому Сході. Потім учені синтезували аналог цього гена, який, щоправда, не повністю відтворив природний. Проте промисловості потрібна велика кількість білка, якого жодна лабораторія не виготовить.

Зовсім недавно вчені зробили наступний крок на шляху до нової технології. Їм вдалося ввести ген павутинного білка в геном рослини тютюну. Вмонтований ген почав працювати: у листках тютюну вчені виявили потрібний білок павутини. Генетики поки що не схильні розкривати карти, оскільки йдеться про справді новітню технологію. Наступне завдання – з таких білків треба навчитися робити найтонші нитки [18].

Отже, для індивідуального і локального бронезахисту від впливу високошвидкісних куль та уламків сьогодні використовують чимало захисних протикульових та протиуламкових броньованих структур з поверхневою густиною, яка не перевищує 50–80 кг/м². Вимога мінімальної маси захисту приводить до використання як броні незвичайних матеріалів. Наприклад, для захисту від низькоенергетичних засобів ураження – револьверних та пістолетних куль – широко застосовують текстильну броню з високомодульних та високоміцних поліарамідних чи поліетиленових волокон. Ефективний захист від високоенергетичних засобів ураження з високою проникною здатністю – броньованих гвинтівкових куль – неможливий без використання кераміки як елемента захисної структури – високотвердого, проте дуже крихкого матеріалу, що, здавалось би, повністю унеможливує його застосування для захисту від ударно-проникного впливу.

У таблиці наведено параметри щодо міцності та ударної стійкості різних матеріалів, які вже використовують і які можуть бути використані в перспективі для створення засобів індивідуального захисту.

Характеристики матеріалів для виготовлення засобів індивідуального захисту

Матеріал	Густина, кг/м ³	Модуль Юнга, ГПа	Границя міцності, МПа	Твердість, кГ/мм ²
Сталь [3]	7 800	210	250–1 200	100–450
Кевлар-29 (США) [19]	1 440	69–77	2 920	280–550 [7]
Кевлар-129 (США) [19]	1 440	75–98	3 200	280–550 [7]
Вуглецеві нанотрубки [3]	500	1 000–5 000	45 000	500–700
Графен [20]	0,77 мг/м ²	1 000	130 000	588 [21]

Як бачимо з таблиці, текстильна броня типу кевлару, маючи практично такі ж параметри щодо міцності, як сталь, значно переважає сталь за масою, що зумовлює її перевагу як матеріалу для виробництва індивідуальних засобів захисту. Винятково ліпші параметри – на порядок, а то й на декілька порядків, – мають такі надміцні матеріали, як графен, вуглецеві нанотрубки, тому найближчими десятиліттями треба очікувати прориву у використанні саме цих матеріалів для створення засобів захисту. Стримувальними чинниками сьогодні є вартість отримання цих матеріалів, а також використання матеріалу підкладки для гасіння імпульсу ударного впливу.

Достатньо перспективним напрямом пошуку і наукових розробок нових надміцних і надлегких матеріалів для індивідуального захисту є поєднання мінімум двох з уже згадуваних вище матеріалів. У цьому випадку можна досягнути певного компенсування недоліків одного матеріалу іншим. Наприклад, графен-полімерні гібридні сполуки є альтернативою вуглецевим нанотрубкам, причому набагато дешевшою. Ціна звичайного графіту становить декілька доларів за 1 кг, тоді як вуглецевих нанотрубок – декілька сотень доларів за 1 г. Відкриття команди вчених Північно-Західного університету (м. Іллінойс, США) полягає в тому, що новий матеріал є не тільки міцним, а й легким; отримати його можна, “наносючи невелику кількість графену одним шаром товщиною в атом на поверхню полімеру” [22].

Цікавими є також наукові дослідження міцності природних матеріалів (наноцелюлози, павутини), які вже вдається штучно синтезувати, а також нові підходи до конструктивного виконання покриттів з уже наявних і добре вивчених матеріалів, зокрема, у вигляді лусок. Однак це тільки перші розробки, до промислового виробництва ще достатньо далеко.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Розрахунки та випробування на міцність. Терміни та визначення основних понять: ДСТУ 2825-94. – [Чинний від 1996-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України 1996. – 42 с. – (Національний стандарт України).
2. Мильніков О. В. Опір матеріалів : [конспект лекцій] / О. В. Мильніков. – Тернопіль : Вид-во ТНТУ, 2010. – 257 с.
3. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / В. А. Григорян, И. Ф. Кобылкин, В. М. Маринин, Е. Н. Чистяков. – М. : РадиоСофт, 2008. – 406 с.
4. *Ван Флек Л.* Теоретическое и прикладное материаловедение / Л. Ван Флек. – М. : Атомиздат, 1975. – 472 с.

5. Кевлар [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://uk.wikipedia.org/wiki>
6. Кевлар – что это такое? [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://fb.ru/article/156676/>
7. Сучасні бронезилети : основна характеристика [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rbc.ua/ukr/digests>
8. Lee C. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene / C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar [et al.] // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 385–388.
9. Хель И. Пуленепробиваемый графен позволит создать сверхмощный бронезилет / И. Хель [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://hi-news.ru/technology/>
10. Польща розпочала промислову продукцію графену [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://polonews.in.ua/aktualnosc/nauka-i-kultura/>
11. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354, N 6348. – P. 56–58.
12. Вуглецеві нанотрубки [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://znaimo.com.ua>
13. Куцова В. З. Наноматеріали та нанотехнології : [навч. посібник : у 2 ч.] / В. З. Куцова, Т. В. Котова, Т. А. Аюпова. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2013. – 103 с.
14. Нанокристаллы из целлюлозы. Необычные свойства знакомого материала [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.nanonewsnet.ru/news/2012/>
15. Наноцеллюлоза – новый чудо-материал [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.agroxxi.ru/zhurnal-agroxxi/novosti-nauki>
16. “Tensylon” – матеріал для виробництва поліетиленової броні [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://gur.mil.gov.ua/content/tensylon-armour.html>
17. Основа для бронезилетів майбутнього [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://cikavosti.com/>
18. Конюшинка В. Павутиння для бронезилетів / В. Конюшинка [Електронний ресурс]. – Режим доступу : http://postup.brama.com/010929/149_7_2.html
19. Донченко С. В. Аналіз проектної ситуації щодо розробки бронезилетів з поліпшеними гігієнічними характеристиками / С. В. Донченко, С. І. Мойсеєнко, Н. А. Цимбал // Вісник КНУТД. – 2012. – № 6. – С. 150–155.
20. Graphene [Electronic resource]. – Mode of access : <https://en.wikipedia.org/wiki/>
21. Цисар М. О. Вплив тиску вуглецевого газу на топографію поверхні графенового покриття, сформованого на оксиді кремнію / М. О. Цисар, Ю. М. Кривошея, Л. К. Шведов // Вісник НТУУ «КПІ». Серія машинобудування. – 2013. – № 3 (69). – С. 118–124.
22. Графен-полимерные гибридные соединения могут вытеснить углеродные нанотрубки [Электронный ресурс]. – Режим доступа : MobileDevice.ru

Стаття: надійшла до редакції 25.03.2016,
доопрацьована 04.04.2016,
прийнята до друку 06.04.2016.

**MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF BODY ARMOR:
CURRENT SITUATION AND PROSPECTS**

Yu. Korchak¹, L. Korchak²

¹*Ivan Franko National University of Lviv
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
yurakorchak@yahoo.co.uk*

²*Hetman Petro Sahaidachny National Army Academy
32 Heroes of Maidan St., UA-79012 Lviv, Ukraine*

The paper presents review of materials for the manufacture of body armor as a means of individual protection. The comparative analysis showed that today the best properties with respect to toughness owns textile armor such as Kevlar. In the future it may be ahead of the materials based on such nanomaterials as graphene, carbon nanotubes, nanocellulose that of shock resistance and weight significantly exceed and Kevlar, and hypoeutectoid steel. However, in this case special requirements for substrates that have to effectively extinguish impact energy, preventing the appearance rear injury. The authors also discussed research on the subject of the toughness of such exotic materials as spider web and design of the coatings in the form of scales.

Key words: Young's modulus, toughness, hardness, body armor, Kevlar, Graphene, carbon nanotubes, nanocellulose, polyethylene.