

УДК 669; 544.2

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© В.Е. Ваганов, В.А. Кечин, И.А. Евдокимов

Владимирский Государственный Университет, Владимир, Россия

***Аннотация.** Традиционно применяемые металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Решить эту задачу можно применением современных материалов и методов обработки в совокупности с традиционными материалами.*

Ключевые слова: наноматериалы, композиты, наноструктурирование.

В последние годы проводятся активные научные исследования и техническая проработка проблем связанных с производством наноструктурированных материалов, в первую очередь металлов, конструкционного и функционального назначения. Зарубежные и отечественные научные школы ведут интенсивный поиск способов радикального повышения физико-механических и технологических свойств материалов. Одним из важнейших направлений в этой области служат работы, связанные с изготовлением металлоизделий с нанокристаллической структурой¹.

Получение наноматериалов конструкционного назначения возможно различными методами, которые в свою очередь можно объединить в четыре группы: порошковая металлургия; кристаллизация из аморфного состояния; интенсивная пластическая деформация; различные методы нанесения наноструктурных покрытий.

Методы порошковой металлургии наиболее распространенный способ получения наноразмерных частиц, а также объемных материалов в наноструктурированном состоянии [1]. Для достижения наноструктурированного состояния в объемном материале, возможно применять как ультрадисперсные порошки с размером менее 100 нм., так и порошки имеющие значительно больший размер, но обладающие нано-микроструктурной структурой, полученные методами механического легирования. В качестве исходного материала могут также применяться порошки из аморфных сплавов, подвергнутые контролируемой кристаллизации в процессе спекания. Для получения объемных металлических заготовок из порошков наибольшее распространение получили методы одноосного прессования в условиях различных схем нагружения и всестороннего изостатического прессования. Разработка методов горячего изостатического прессования и горячей экструзии открыла путь для производства из порошков материалов и изделий с

¹ Нанокристаллическая структура предполагает наличие в материале структурных элементов (зерна, кристаллиты, блоки) размеры которых, хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм.

уникальными свойствами. Метод газовой экструзии заключается в совмещении процессов горячего изостатического прессования и одноосной деформации в очаге деформирования при кратковременном температурном воздействии. Таким способом, как правило, получают объемный материал в виде проволоки диаметром не превышающим 3-4 мм [2].

Теме наноструктурирования металлов посвящено значительное количество монографий, обзоров и различного рода научных публикаций, свидетельствующих о многообразии вариантов и методов в обеспечении поставленной цели [3,4]. Метод интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающийся в деформировании с большими степенями деформации без изменения внешних размеров заготовки по сути основа всех существующих вариантов. В их числе: кручение под гидростатическим давлением; равноканальное угловое прессование; мультиосевая деформация; знакопеременный изгиб; аккумуляруемая прокатка; винтовое прессование. В ранних исследованиях, было установлено, что в результате прокатки или высоких обжатий в процессе вытяжки происходит значительное измельчение структуры. Однако высокие температуры деформации и последующие термообработки или выдержки при высоких температурах приводили к вторичному укрупнению зерен в процессе рекристаллизации. Для достижения субмикроструктурной и нанокристаллической структуры необходимо сочетание двух факторов высокой интенсивности и существенной немонотонности деформации осуществляемой при температурах не выше температуры протекания процессов возврата. Первый процесс обеспечивает необходимое генерирование дислокаций и эволюцию дислокационной структуры, а второй процесс - активацию новых решеточных дислокаций и их взаимодействие с образующимися при деформации малоугловыми границами фрагментов, что приводит к их перестройке в высокоугловые границы общего типа. Развитие такого рода структурных процессов возможно при сохранении сплошности материала, что достигается гидростатическим давлением. Метод равноканального углового прессования (РКУ) реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом первоначально разработанный с целью деформирования материалов без изменения поперечного сечения образца в дальнейшем стал активно применяться для получения структур с субмикроструктурным и нанокристаллическим зерном. В основе другого способа [5] заложен процесс всестороннейковки, заключающийся в использовании многократного повторения операций свободнойковки, осадки – протяжки со сменой оси прикладываемого деформирующего усилия. Однородность деформации в данной технологической схеме по сравнению с РКУ прессованием и кручением ниже. Однако данный способ позволяет достигать наноструктурированного состояния в хрупких материалах, а также имеет технологические перспективы совмещения непрерывной разливки и деформирования в едином процессе [6].

Очевидно, что переход от двухстадийной технологии, включающей литье и последующую деформацию (ковка, прокатка) к одностадийной технологии получения заготовок приводит не только к сокращению производственного цикла, материальных и энергетических затрат, но и создает условия для получения мелкокристаллической структуры. Возможность получения мелкокристаллической структуры можно объяснить условием затвердевания заготовки при непрерывном разнонаправленном воздействии (возвратно-поступательные, вращательные) на металл, в твердожидком состоянии в зоне кристаллизатора.

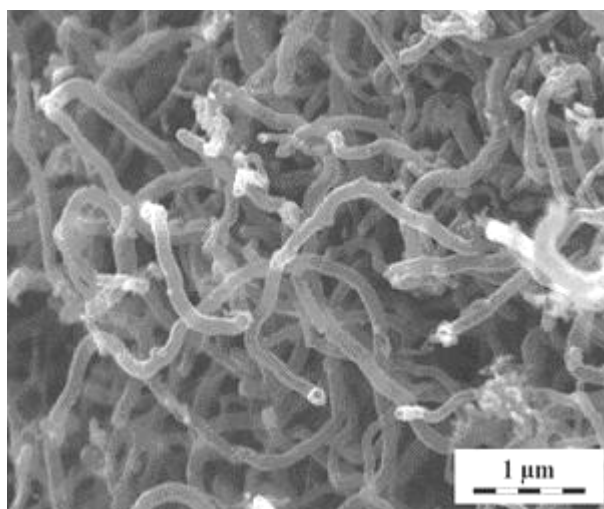
Экструзионные методы деформирования (активно применяемые в порошковой металлургии) не менее перспективны с позиций обработки труднодеформируемых

материалов, в том числе высокопрочных сталей с целью диспергации их структуры вплоть до микро и нанокристаллической. Изучение деформационных процессов и формирующихся структур проводилось на различного рода материалах, в том числе и реальных сталях. Например, на стали 30ХГСН2А [7] установлена последовательность формирования структур от субзеренной до областей с разориентировками внутри зерна превышающими разориентировку между малоугловыми границами. При дальнейшей деформации в указанных областях возможно формирование нанокристаллической структуры.

Принципиально другим способом достижения наноструктурного состояния является закалка из расплава. Изучению физических принципов и образующихся структур посвящено огромное количество исследований и публикаций. При таком способе кроме микрокристаллической структуры в ряде сплавов возможно формирование аморфного состояния. Такого рода структуры являются метастабильными и при последующих обработках (механических, температурных) претерпевают структурные изменения с образованием нанокристаллических структур. Данный способ имеет существенное ограничение, обусловленное тем, что далеко не все материалы могут аморфизовываться. В числе наиболее перспективных для практического использования можно выделить две системы: Fe(Mo, Cr, Ni, Co, W, Al ...) –P –C и Fe(Ni, Cr, Mn...) –Nb – В. В результате формирования наномикрокристаллической структуры происходят существенные изменения как механических так и физических свойств.

В последнее время значительное количество исследований направлено на создания наноструктурированного состояния не во всем объеме металлоизделий, а только в поверхностном слое. Известны следующие методы модифицирования поверхностного слоя материалов: поверхностная механическая обработка; химико-термическая обработка; ионно-плазменная, лазерная, ионно-электродуговая обработка; напыление покрытий и пленок, в том числе многослойных, электролитическое осаждение. Уникальность наноструктурированных покрытий заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллов. Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости наноструктурированных пленок к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость таких пленок. Все эти факторы позволяют получать на основе наноструктур покрытия с улучшенными физико-химическими и физико-механическими характеристиками, а именно с высоким значением твердости, упругого восстановления, прочности, термической стабильности [8,9]. Следует отметить, что при нанесении покрытий, например методами ионно-плазменного напыления или электролитического осаждения важным фактором является дисперсность и свойства порошков применяемых в процессе. В работе [10] исследованы керметные покрытия получаемые методом ионно-плазменного напыления наноразмерных порошков системы 85 об% TiCN – NiMo. Для приготовления порошков использовали механическое легирование. В результате напыления получены покрытия, имеющие высокие значения микротвердости от 16,2 до 21,3 ГПа. Столь высокие значения микротвердости обусловлены наноразмерностью формирующихся в процессе напыления фаз.

К числу нанодисперсных порошков, активно изучаемых в последние десятилетия можно отнести углеродные наноматериалы (УНМ): фуллерены; нанотрубки; нановолокна. Перспективность использования этих материалов заложена в уникальности их физических и механических свойств. Владимирский государственный университет ведет активные исследования морфологии и свойств УНМ полученных на установке каталитического пиролиза (Рис 1).

**Рис 1.**

Одно из направлений их применения - создание металломатричных композиционных материалов (КМ) модифицированных УНМ. При получении подобных КМ, чаще применяют методы порошковой металлургии. В настоящее время наиболее активно ведутся исследования по созданию КМ на основе Al, Ni, Cu и Mg. Это связано с тем, что уже в чистом виде данные металлы имеют достаточно высокие физико-механические и технологические свойства.

Влияние УНМ может носить комплексный характер, т.е. они могут являться как упрочняющей фазой, так и модификаторами первого рода.

При использовании УНМ в качестве упрочняющей фазы удастся использовать выдающиеся прочностные свойства УНМ. Основной проблемой является образование максимально прочных адгезионно-когезионных связей между компонентами КМ и УНМ. Это осложняется тем, что в исходном состоянии УНМ химически инертны. Поэтому перед их использованием в качестве упрочняющей фазы, необходимо провести их предварительную подготовку. Подготовка УНМ является одним из ключевых факторов при получении качественного КМ с заданными физико-механическими свойствами.

Основным видом подготовки УНМ является функционализация. Этот процесс позволяет при определенных условиях физико-химического воздействия, прививать на поверхность УНМ разнообразные функциональные группы. Это позволяет применять функционализированные УНМ для упрочнения широкого спектра КМ. В последствии эти привитые функциональные группы становятся основой прочных адгезионно-когезионных связей между УНМ и компонентами КМ. Таким образом, функционализированные УНМ являются универсальным наполнителем для различных КМ.

Благодаря своим физико-механическим свойствам и размеру 5-10 нм, УНМ также могут служить модификаторами первого рода, т.е. являться центрами кристаллизации. Также стоит отметить то, что количество вводимых УНМ колеблется от 0,01% до 2% по массе. Проведенные рядом ученых исследования показывают, что размер зерен КМ модифицированного УНМ составляет 250-800 нм (Рис 2а), в то время как у обычного КМ 3000-4500 нм (Рис 2б).

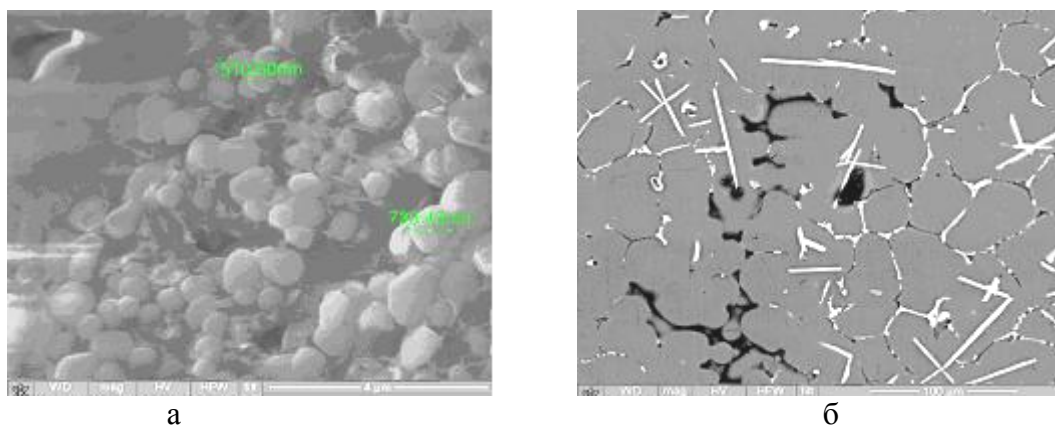


Рис 2.

Несмотря на очевидную перспективность использования УНМ, существенных результатов в данной области за последние несколько лет не наблюдается. Это связано в первую очередь с тем, что на пути создания качественного КМ встает ряд таких задач как: подготовка УНМ; функционализация УНМ; подготовка металла; механоактивация смеси металла с УНМ (смешивание компонентов); спекание и т.д.

В работе [11] исследовано влияние углеродных нанотрубок на структуру и механические свойства композита на основе Al-Si. Установлено, что добавка УНТ в порошок с последующим прессованием и спеканием приводит к существенному увеличению модулей упругости и твердости металлов. Исследование влияния УНТ на сплавы Al-Si является важным по причине их широкого использования в автомобилестроении и самолетостроении. Примером успешной практической реализации идеи применения углеродных наноматериалов для достижения наноструктурного состояния в сплавах на основе алюминия являются результаты работ фирмы «Baytec». Представленные на выставке РОСНАНОТЕХ 2009 образцы изделий из сплава на основе алюминия с добавками УНТ имели механические свойства, превышающие свойства сталей (Рис 3) [12].



Рис 3.

Очевидно, что исследования в данной области находятся на начальном этапе и требуют дальнейшего развития. В центре получения углеродных наноматериалов на базе Владимирского государственного университета проводятся исследования структуры и свойств спеченных при различных температурах металлических порошков модифицированных УНТ [13].

Предварительные исследования структур формирующихся в металлах показали, что введение наноразмерного углерода приводит к формированию структур существенно отличающихся от структуры литых и порошковых железоуглеродистых сплавов в отсутствие модифицирующей добавки. Например, в структуре перлита пластины цементита унаследуют волокнистую морфологию углеродных нановолокон, что очевидно, должно отразиться на свойствах полученных объемных материалов. Другой пример влияния наноразмерного углерода связан с формированием в структуре дисперсных фаз морфологически принципиально отличающихся от характерных для данных сплавов. Исследования в данном направлении находятся на начальном этапе. Еще менее изученным является вопрос о возможности применения в качестве модифицирующих добавок наноразмерного углерода в литые сплавы. Вместе с тем теоретически можно предположить, что при определенных условиях введения наноуглерода в расплав может привести к существенным изменениям процессов кристаллизации за счет формирования объемных кластеров в расплаве. Квазикристаллическая модель, рассматривает расплав как сочетание двух структурных составляющих: кластеров (микрообъемов с упорядоченным расположением частиц, аналогичным кристаллическому) и разделяющей кластеры бесструктурной «разупорядоченной» зоны с хаотическим расположением частиц. Изменение доли или структуры кластеров под воздействием наноразмерных модифицирующих добавок может привести к изменению свойств расплава: снижению вязкости; поверхностного натяжения; изменению растворимости и равномерности распределения легирующих элементов в жидкой фазе.

Также в настоящее время для наноструктурирования металлических конструкционных материалов широко используются различные методы интенсивной пластической деформации. Наибольшее распространение получили равноканальное угловое прессование, деформация тонких пластин на наковальнях Бриджмена по схеме «сжатие + кручение», продольно-поперечная прокатка, всесторонняя ковка, ударная ультразвуковая обработка поверхностных слоев. Каждый из методов интенсивной пластической деформации характеризуется минимальным размером измельчения структуры материала.

Естественно, что во всех вышеперечисленных методах ставится задача максимального измельчения структуры. Все исследования по данному вопросу основаны на анализе дефектной системы, возникающей в структуре исходного кристалла при его интенсивной пластической деформации. Рассматривается роль дислокационных и дисклинационных структур, высокой концентрации неравновесных точечных дефектов, развития холодной рекристаллизации и т.д.

Процесс измельчения структуры развивается на мезомасштабных уровнях, где определяющую роль в структурообразовании играют внутренние границы раздела, напряжения изгиба-кручения и поворотные моды деформации [14].

Исходя из этого, достаточно перспективно выглядят методы направленные на наноструктурирование поверхности с помощью авторезонансного ультразвукового резания и выглаживания. Ультразвуковые методы обработки заключаются в наложении на обрабатываемый инструмент высокочастотных (ультразвуковых) колебаний. Эти методы используются в процессах пластического деформирования, резания металлов, волочения проволоки и труб и т.д. Наряду с этим в некоторых работах показано, что обработка поверхностей методами ультразвукового пластического деформирования, улучшая качество поверхности, создает наноструктурированный поверхностный слой с такими улучшенными

механическими характеристиками, как предел текучести, предел прочности и твердость поверхности.

После ультразвуковой обработки обширные наноструктурные образования наблюдаются во всем приповерхностном объеме материала. Макромеханические свойства материалов в приповерхностных слоях существенно зависят от характера наноструктур, связанных с параметрами авторезонансной ультразвуковой обработки. Обнаружение подобных структур, ответственных за механические свойства поверхностей изделия, позволяет надеяться на возможность реализации поверхностных слоев с заданными макромеханическими параметрами, такими как твердость, пластичность, износостойкость и др.

Однако следует отметить, что получение стабильных и предсказуемых результатов ультразвуковой обработки возможно лишь при реализации наиболее эффективных резонансных режимов в условиях меняющейся технологической нагрузки на ультразвуковую систему со стороны обрабатываемого изделия. Возникающие при этом трудности обусловлены нелинейностью технологической нагрузки, вызывающей специфические искажения амплитудно-частотных характеристик колебательной системы [15].

Оптимизация структуры наноматериалов с целью придания им высоких показателей прочности при удовлетворительной пластичности (т.е. способности деформироваться без разрушения) является квинтэссенцией многих поисков в области наноструктурного материаловедения. За исключением цинка, кобальта и меди, для многих других металлов (Ni, Fe, Ti и др.) характерны весьма низкие показатели относительного удлинения в нанокристаллическом состоянии и по существу отсутствие пластичности наряду с высокой прочностью. Обобщение ранее выполненных многочисленных исследований [16] позволили выделить восемь основных приемов повышения пластичности наноматериалов на основе металлов и сплавов: 1) создание бимодальных структур, в которых нанокристаллическая матрица обеспечивает высокую прочность, а наличие более крупных включений способствует приемлемой пластичности; 2) получение многофазных композиций; 3) образование двойниковых структур; 4) получение дисперсно-упрочненных сплавов; 5) использование эффектов «пластичность, индуцированная превращением» (TRIP) и «пластичность, индуцированная двойникованием» (TWIP); 6) динамический отжиг при низких температурах; 7) повышение коэффициента скоростной чувствительности напряжения течения вплоть до значений, присущих сверхпластичным сплавам, в том числе и путем многократной обработкой ИПД; 8) использование методов консолидации наноматериалов, обеспечивающих полное отсутствие пор и несплошностей, которые за счет возникновения концентраторов напряжений нивелируют положительное влияние наноструктуры. Не все варианты из этого перечня представляются безусловно реальными для наноматериалов, но для способов 1), 3), 7) и 8) уже получено экспериментальное подтверждение. Так, медные образцы на основе наноструктурной матрицы с размером зерен 80-200 нм (75 об.%) с включениями размером 1-3 мкм (25 об.%) обнаружили хорошие показатели прочности ($\sigma_y=400$ МПа) и пластичности (относительное удлинение $\delta=65\%$). Прочность и пластичность повышаются в результате увеличения числа проходов при равноканальном угловом (РКУ) прессовании; увеличивается и коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения, причем существенно расширяется распределение зерен по размерам. Последнее, как следует ожидать должны способствовать повышению показателей пластичности наноматериалов. [17]

Результаты исследований представленных в данном обзоре отражают лишь незначительную часть тех исследований, которые связаны с наноструктурным состоянием

материалов и в первую очередь металлов. Наиболее изученной областью, но в тоже время имеющая много нерешенных вопросов, является создание дисперсного структурного состояния методами пластической деформации. Исследования наноструктурных материалов полученных методами порошковой металлургии с модифицированием различного рода микро и нано добавками находятся на начальной стадии развития. Особенно это относится к модифицирующим добавкам типа нанокремнеземные материалы. Однако даже имеющиеся исследования предполагают значительный успех в создании новых материалов с уникальными механическими, функциональными и эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Н.П.Лякишев, М.И.Алымов. Наноматериалы конструкционного назначения// Российские нанотехнологии. 2006. - №1-2. - С.71-80.
2. В.Д.Бербенцев, М.И.Алымо, С.С.Бедов. Консолидация нанопорошков методом газовой экструзии.// Российские нанотехнологии. 2007. - №7-8. - С.115-120.
3. Р.З.Валиев. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами используя интенсивные пластические деформации.// Российские нанотехнологии. 2006. - №1-2. - С.208-216.
4. С.В.Добаткин, А.М.Арсенин, М.А.Попов, А.Н.Кищенко. Получение объемных металлических нано и субмикроструктурных материалов методом интенсивной пластической деформации.// Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. - №5. - С.29-34.
5. Г.А.Салищев, О.Р.Валиахметов, Р.М.Галеев, С.П.Мальшева. Формирование субмикроструктурной структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механическое поведение.// Металлы. – 1996 - №4.
6. К.А.Козлов, В.А.Кечин, В.В.Стулов. Современные процессы получения направленных заготовок.// Литейщик России. 2008. - № 7. - С. 36-38.
7. М.Н.Спаский, Я.Б.Гуревич, В.Е.Ваганов, М.С.Астраханцев Влияние деформационного старения мартенсита с применением гидроэкструзии на тонкую структуру и рельеф поверхности разрушения стали 30ХГСН2А.Я.Б.// ФММ 1983. - т.55. - С.363-367.
8. Е.А.Левашов, В.Д.Штанский. Многофункциональные наноструктурированные пленки.// Успехи химии 2007. - №76 (5).- С.501-508
9. Zheingping Mao, Jing Ma, Jun Wang. The effect of powder preparation method on the corrosion and mechanical properties of TiN – based coating by reactive plasma spraying// Applied surface science 255 (2009), 3784-3788.
10. В.И.Калита, Д.И. Комлев. Плазменные износостойкие керметные покрытия упрочненные частицами TiCN и TiC.// Российские нанотехнологии, 2007. - №5-6. - С. 106-109
11. K.Morsi, A.Esawi. Effect of mechanical alloying time and carbon nanotube (CNT) content on the evolution of aluminium (Al) - CNT composite powders. J.Mater. sci (2007) 42\$ 4954-4959
12. URL: <http://www.nanometr.ru> (дата обращения 05.03.10)
13. И.А. Евдокимов, А.В.Панфилов, В.Е.Ваганов, А.А.Панфилов. Изотропные алюмоматричные композиты с нанокремнеземными материалами.// Тр. 6-

- ой Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". г.Троицк, 28-30 октября 2009 г.
14. В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин. Физическая мезомеханика измельчения кристаллической структуры при интенсивной пластической деформации.// Физическая мезомеханика 2008 - №11 - С. 5-16
 15. В.К. Асташев, Н.А. Андрианов, Л.В. Колик, В.Л. Крупенин. Авторезонансная ультразвуковая технология резания.// «Вестник научно-технического развития. Интернет-журнал». - №1(29). – 2010. – <http://www.vntr.ru/ftpgetfile.php?id=382> (дата обращения 25.01.2010).
 16. В.И. Лукьянов и др. Структурные микронеоднородности расплавов.// Физика металлов и металловедения 1972. - №5. - С. 1060-1065.
 17. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Прочность наноструктур.// Успехи физических наук 2009. - №4.

Поступила: 12.03.10.