

УДК 621.921.1

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-34-39

М.И. Алымов¹**КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ (обзор)**

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза нанопорошков и их консолидации. Порошковые материалы обладают уникальными свойствами: высокой твердостью, тугоплавкостью, заданной пористостью, особыми трибологическими, электромагнитными и др. Наноматериалы используются в виде порошков, покрытий и объемных изделий. Рассмотрены перспективные области применения объемных консолидированных материалов из нанопорошков.

Ключевые слова: материалы, прочность, пластичность, порошки, консолидация, структура, размер зерна, пористость.

There are currently developed various methods for the synthesis of nanopowders and their consolidation. Powder materials have unique properties: high hardness, refractoriness, predetermined porosity, special tribological, electromagnetic and other properties. Nanomaterials are used as powders, coatings and bulk products. Promising areas of application of the bulk consolidated from nanopowders materials are discussed.

Keywords: materials, strength, plasticity, powders, consolidation, structure, grain size, porosity.

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук [Institute of structural macrokinetics and materials science of Russian academy of sciences] E-mail: director@ism.ac.ru

Введение

Технический прогресс во многом определяется повышением качества материалов. Проблемы создания новых материалов с заданными свойствами могут быть успешно решены методами порошковой металлургии. Порошковые материалы обладают уникальными свойствами: пористостью, высокой твердостью, тугоплавкостью, особыми трибологическими, электромагнитными и др. Во многих случаях порошковые материалы более экономичны и экологичны. За последнее десятилетие из науки и техники в нашу повседневную жизнь вошли слова «нанотехнологии» и «наноматериалы».

В статье представлен краткий обзор данных из литературных источников о методах получения, свойствах и перспективных областях применения объемных консолидированных материалов из нанопорошков.

Материалы и методы**Синтез нанопорошков**

К настоящему времени разработаны различные методы синтеза нанопорошков. На рис. 1 представлено соотношение между производительностью процесса синтеза нанопорошков и их качеством для некоторых методов. Производительность получения нанопорошков уменьшается с увеличением требований к дисперсности порошка (малый/средний размер частиц, узкий интервал распределения частиц по размерам, низкое содержание примесей). Из методов, получивших промышленное применение, наибольшую производительность имеет процесс синтеза оксидов. Методы получения металлических порошков менее производительны [1, 2]

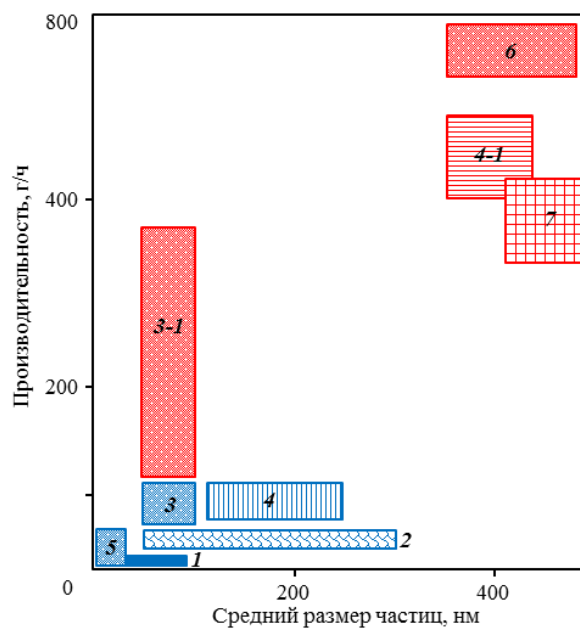


Рис. 1. Соотношение между средним размером частиц и производительностью для различных методов синтеза нанопорошков: синий цвет – металлы (1–5), красный цвет – соединения металлов – оксиды, карбиды, нитриды (3-1, 4-1, 6, 7): 1 – метод испарения и конденсации (переконденсации, дистилляции); 2 – левитационно-струйный метод; 3 – электрический взрыв проводников; 4 – плазмохимический метод; 5 – химико-металлургический метод; 6 – самораспространяющийся высокотемпературный синтез; 7 – гидридно-кальциевый метод

Развитие новой техники связано с использованием материалов, основой которых все чаще являются неорганические тугоплавкие соединения

(карбиды, нитриды, бориды и др.), обладающие, помимо высоких температур плавления, высокими твердостью, огнеупорными и антикоррозионными свойствами в сочетании с необходимым комплексом электрофизических характеристик. Получение тугоплавких материалов наноразмерной структуры в промышленном масштабе требует поиска новых и развития существующих способов их синтеза.

В технологии получения неорганических материалов широко используется процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый академиком А.Г. Мержановым с соавторами в 1967 году. Это автоволновой процесс, аналогичный распространению волны горения, в котором химическая реакция локализована в зоне горения, самопроизвольно распространяющейся в химически активной среде [3]. Экстремальные условия, характеризующие процесс СВС химических соединений (температура синтеза – до 4000°C, скорость подъема температуры 10^3 – 10^6 °C/с, скорость горения 0,1–10 см/с, одновременное протекание химического превращения и структурообразования), влияют не только на химический и фазовый состав образующихся продуктов, но и на морфологию и размер частиц. К настоящему времени разработаны способы синтеза широкого класса соединений [4, 5].

Консолидация нанопорошков

Условно можно выделить два основных способа консолидации порошков. Первый способ заключается в формовании прессованного материала при комнатной температуре с последующим спеканием, второй, получивший название «спекание под давлением», – заключается в одновременном прессовании и спекании порошков.

Прессование нанопорошков

Прессование или компактирование порошка – формообразование и уплотнение порошка путем приложения к нему давления. Для прессования нанопорошков при комнатной температуре используются одноосное статическое, динамическое магнитно-импульсное и всестороннее (изостатическое) прессование, ультразвуковое компактирование, интенсивная пластическая деформация, прокатка лент [1]. Многообразие методов консолидации обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных и пористых материалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц, наличие прочных агломератов частиц (рис. 2) [6] и способ прессования. Для уплотнения нанопорошков наиболее широко распространено одноосное прессование: статическое (в пресс-формах, штамповка), динамическое (магнитно-импульсное, взрывное) и вибрационное

(ультразвуковое). Для получения высокоплотных однородных материалов используется всестороннее (изостатическое) прессование: гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое (в специальных пресс-формах под высоким давлением). В настоящее время также успешно применяется метод интенсивного пластического деформирования – кручение под высоким давлением. В отдельных случаях для получения лент применяют прокатку.

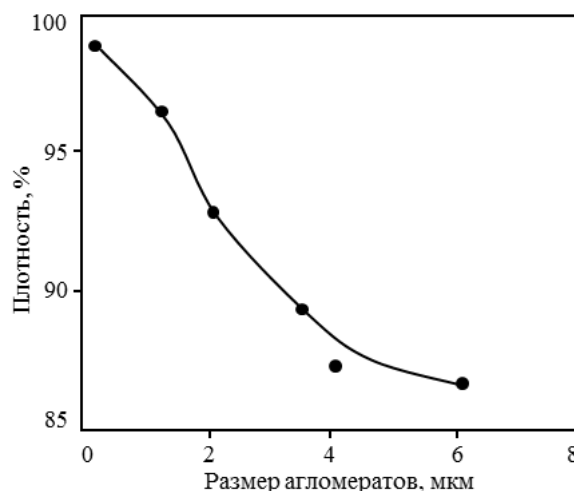


Рис. 2. Влияние размера агломератов нанопорошков ZrO_2 – Y_2O_3 на плотность после спекания при 1500°C в течение 4 ч

С уменьшением размера частиц плотность прессованных заготовок значительно падает. Ранее установлено существование критического размера частиц $d_{кр}$ (для железа $d_{кр}=23$ нм), ниже которого частицы становятся бездислокационными. Если размер частиц больше критического, то они могут деформироваться при компактировании и для этого достаточно уже относительно невысокого давления (для порошка железа ~2 ГПа), причем с ростом давления плотность компактов возрастает (рис. 3) [1, 7]. Если размер частиц меньше критического, то они являются бездислокационными, следовательно, они не могут пластически деформироваться до больших значений деформации, их уплотнения при компактировании не происходит. Однако в ряде работ методом прессования *in situ* нанопорошков Pd, Cu и Ag, полученных методом «испарения–конденсации», при давлении 1,6–5 ГПа в вакууме получены компакты с плотностью ~98% [8, 9].

Спекание нанопорошков без давления (или свободное спекание)

Процесс спекания – это термически активируемый или инициируемый внешним воздействием переход системы контактирующих твердых тел или пористой среды в термодинамически более равновесное состояние путем уменьшения площа-

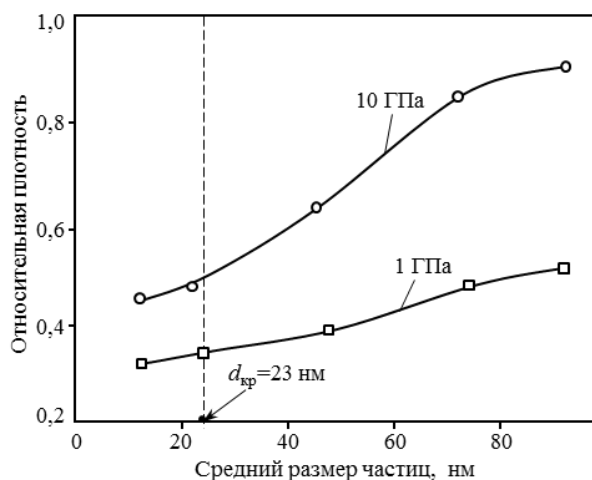


Рис. 3. Зависимость плотности прессованных заготовок из порошка железа от среднего размера частиц (в диапазоне от 14 до 90 нм) при квазигидростатическом прессовании

ди свободной поверхности [10]. Спекание применяют для получения беспористых и пористых материалов (изделий) из порошков при повышенных температурах. Процесс проводят при нагреве и выдержке порошковой заготовки при температуре ниже точки плавления основного компонента. Для выявления механизмов, контролирующих разные стадии процесса спекания, проводят термоактивационный анализ: определяют энергию активации, предэкспоненциальный множитель и степенной фактор.

Спекание – одна из важнейших технологических операций порошковой металлургии – является сложным, многоступенчатым кинетическим процессом, при котором дисперсная система (порошковая заготовка) приближается к равновесному состоянию. Определение механизмов спекания позволит получить заданную структуру спеченного тела для того, чтобы обеспечить требуемые физико-механические или физико-химические свойства. Отклонение порошкового конгломерата от равновесного состояния обусловлено наличием пор и несовершенных контактов между частицами, концентрационной неоднородностью, микроискажениями кристаллической решетки, развитой системой межзеренных границ. Основной движущей силой спекания является наличие избыточной свободной поверхностной энергии. Другие параллельно протекающие процессы возврата и рекристаллизации, стремящиеся приблизить систему к равновесию, к спеканию не относятся.

В настоящее время в процесс спекания кристаллических частиц вносят вклад механизмы (рис. 4), представленные в таблице. Все они ведут

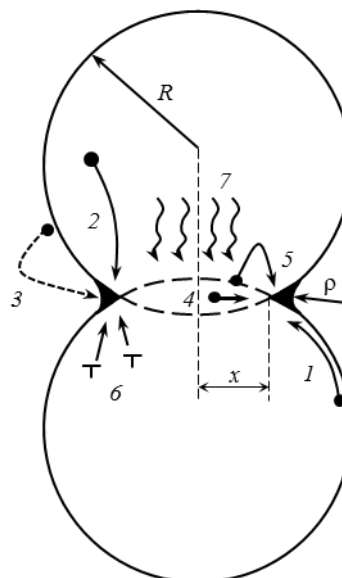


Рис. 4. Механизмы спекания кристаллических частиц (см. таблицу – 1–7); ρ – радиус кривизны поверхности перешейка

к росту перешейка между частицами. Но только для механизмов 4–7 центры частиц смещаются друг к другу, что приводит к уплотнению.

Анализ экспериментальных кривых зависимости усадки от продолжительности процесса спекания показывает, что можно выделить несколько стадий процесса усадки. Наиболее интенсивно процесс спекания протекает на первой стадии. При этом рост частиц порошка заканчивается одновременно с окончанием усадки. Поскольку активная стадия спекания длится несколько минут, то вклад диффузии в процесс укрупнения частиц незначителен. Вторая и третья стадии спекания контролируются диффузией.

Спекание нанопорошков без давления при сравнительно низких температурах также не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. При высоких же температурах плотность образцов возрастает, но увеличивается размер зерна. Проблему в какой-то мере позволяет решить микроволновый нагрев с высокой скоростью, увеличивающий линейную усадку при спекании нанопорошков [11].

Перспективным является метод двухстадийного спекания, позволяющий получить беспористый материал при сохранении размера зерна. В случае контролируемого изотермического спекания отсутствие пористости у прессованных заготовок из оксида иттрия достигается при росте зерна до 400 нм. Контролируемое двухступенчатое спекание (с перегревом до 1250–1310°C и последующим спеканием при 1150°C) позволяет достичь размера зерна ~100 нм при отсутствии пористости в этих прессованных заготовках [12].

Спекание нанопорошков под давлением

При свободном спекании происходит диффузионный массоперенос от наночастицы к перешейку между частицами. При спекании под давлением к действующим механизмам спекания добавляется пластическое деформирование частиц под действием внешнего давления. Это приводит к существенному повышению скорости уплотнения и достижению более высокой плотности материала, а следовательно, к повышению механических свойств. При спекании под давлением наряду с уплотнением протекают процессы возврата и рекристаллизации. Повышение давления при спекании может привести к снижению температуры процесса и тем самым затормозить рекристаллизацию, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением прессованных заготовок из нанопорошков позволяет не только их уплотнить до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материалов.

В отличие от свободного спекания горячее прессование проводят с использованием специальной оснастки на более сложном оборудовании. Особенно эффективны методы спекания под давлением для изготовления трудноспекаемых материалов, например тугоплавких соединений и композиционных материалов. Выбор конкретного метода спекания под давлением для определенного материала зависит от вида входящих в него компонентов, формы и размеров изделия, температуры процесса, совместимости формуемого материала с материалом оснастки для прессования. Для получения объемных плотных наноматериалов используют методы спекания под давлением – горячее прессование под действием статических или динамических нагрузок, горячие экструзию и прокатку, электроразрядное спекание.

Области применения консолидированных порошковых наноматериалов

Возрастает интерес к «твердым» сплавам на основе карбида вольфрама и кобальта. В России используется около трех тысяч «твердых» сплавов в год, треть из которых приобретает за рубежом. Российские предприятия производят только средне- и крупнозернистые «твердые» сплавы. Однако во всем мире увеличивается производство тонкодисперсных «твердых» сплавов. Задача повышения качества «твердых» сплавов во всем мире решается путем их наноструктурирования [13].

В ИМЕТ РАН разработан двухстадийный процесс получения нанопорошков карбида вольфрама, включающий плазмохимический восстановительный синтез ультрадисперсной многофазной системы W–C и низкотемпературный синтез из этих порошков однофазного монокарбида вольфрама.

Изучены несколько вариантов спекания наноструктурных «твердых» сплавов – горячее прессо-

вание, спекание в водороде, вакууме и вакуум-компрессионное спекание. Использование горячего прессования позволяет получать «твердые» сплавы с размером зерна 0,1–0,4 мкм и свойствами, превышающими таковые у традиционных сплавов на 20–40%. Однако этот метод требует дорогостоящего оборудования и пока не применяется на заводах в нашей стране. Изучение других вариантов спекания показало возможность получения «твердых» сплавов с размером зерна менее 0,5 мкм. При этом значительно повышается их твердость, прочность и эксплуатационные свойства.

Проведенные исследования высокоскоростной консолидации нанопорошков чистого карбида вольфрама методом электроимпульсного плазменного спекания [14] показали, что полученные образцы высокоплотного наноструктурного карбида вольфрама обладают высокими значениями твердости (до 31 ГПа) и трещиностойкости (5,2 МПа $\sqrt{м}$).

Формирование наноструктур в ударниках бронейных подкалиберных снарядов из «тяжелых» вольфрамовых сплавов усиливает склонность материала к локализации деформации и последующему разрушению путем отслаивания чешуек, что должно улучшать служебные свойства ударников. Важно сохранить наноструктуру при консолидации нанопорошков. Из нанопорошков «тяжелого» вольфрамового сплава системы W–Ni–Fe–Co (размер частиц ~100 нм), синтезированных химико-металлургическим способом, методом твердофазного спекания получен компактный материал с плотностью ~17,4 г/см³ и размером зерна вольфрама 2,4–4,6 мкм [15]. «Тяжелые» вольфрамовые сплавы из нанопорошков имеют более высокие механические свойства, чем стандартные сплавы: твердость по Виккерсу сплава из нанопорошков после твердофазного спекания в 2,5 раза выше, чем твердость заводского сплава после жидкофазного спекания, и в 1,4 раза выше твердости заводского сплава после дополнительной упрочняющей обработки. Предел текучести и предел прочности при сжатии при комнатной температуре мелкозернистых «тяжелых» вольфрамовых сплавов, полученных из нанопорошков твердофазным спеканием при 1350°C, соответственно на ~55 и ~35% больше, чем прочностные характеристики промышленных сплавов.

Одним из перспективных способов повышения пластичности и вязкости разрушения *керамических материалов* является наноструктурирование. Керамика на основе Si₃N₄ используется в машиностроении (рабочие пластины режущих инструментов), керамическом и ювелирном производствах, оптике (опорные плиты для оптических приборов), стекольной и химической промышленности (клапаны, сопла, уплотнительные кольца, прокладки, работающие в агрессивных средах), а также для изготовления износостойких элементов оборудования текстильной промышленности (втулки, кольца, пластины), деталей высокотемпе-

ратурных, высокооборотных износостойких гибридных и полностью керамических подшипников, элементов и узлов горячей зоны газотурбинных двигателей, двигателей внутреннего сгорания.

Спекание порошков нитрида кремния проводят при высоких температурах (1700–2000°C) или используют горячее прессование. С целью предотвращения диссоциации Si_3N_4 процесс проводят в атмосфере азота. Для интенсификации процесса и снижения температуры спекания используют добавки – в основном различных оксидов (магния, иттрия, алюминия, титана и др.). В работе [16] в качестве исходного порошка использовали порошок Si_3N_4 , полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН), представляющий собой волокнистые частицы нитрида кремния со средним размером частицы в длину ~2 мкм и толщиной до 200 нм. Механическая прочность при изгибе полученных компактов при температуре 1400°C достигала 400 МПа.

Задача поиска новых легких защитных материалов и структур в настоящее время стоит как никогда остро. Особенно это касается *прозрачных броневых материалов*. В этом классе материалов наиболее перспективной является прозрачная поликристаллическая керамика, в частности керамика на основе оксинитрида алюминия (общепринятая аббревиатура AlON). Этот материал обладает уникальным комплексом свойств, необходимых для применения в средствах бронезащиты. Из него получают прозрачные изделия сложной формы, используя традиционные для технологии керамики процессы формования и спекания. Осуществлены два варианта жидкофазного синтеза оксинитрида алюминия. В первом варианте в качестве исходных компонентов использовали азотнокислый алюминий, кристаллогидрат и глицин. После азотирования в аммиаке при 1200°C полученное соединение содержало 95% оксинитрида алюминия. Для второго варианта жидкофазного синтеза применяли органические исходные компоненты. В этом варианте получили AlON без признаков посторонних соединений, однако практическая значимость полученных результатов невысока (из-за высокой стоимости органических соединений алюминия), поэтому работы по синтезу оксинитрида алюминия со 100%-ным выходом конечного продукта из деше-

вых неорганических солей продолжаются [17].

В последние годы разработаны новые *медицинские технологии* в костной хирургии, основанные на использовании фосфатно-кальциевых материалов в нанодисперсном состоянии. Керамика на основе гидроксиапатита совместима с организмом человека и может быть использована в качестве материала для имплантатов. Размер зерен, пор и состояние поверхности гидроксиапатитной керамики влияют на ее биоактивность. При изготовлении керамики исходный материал претерпевает различные физико-химические превращения в процессе перехода от нанопорошка к заготовке необходимой формы и размера.

В работе [18] проведено исследование процессов прессования и последующего спекания нанопорошков гидроксиапатита, полученных двумя методами: осаждением из водных растворов и гетерофазным синтезом – размер частиц порошков не превышал 50 и 100 нм соответственно. В оптимальном режиме прессования относительная плотность заготовок достигает 60%. Предварительное вакуумирование при прессовании порошков способствует формированию более однородной структуры керамики. Прочность керамики, полученной без вакуумирования при прессовании, составляет 25 МПа, с вакуумированием: 20 МПа; уменьшение прочности связано с большей открытой пористостью.

Заключение

Наноматериалы используются в виде порошков, покрытий и объемных материалов [19], однако некоторые их свойства пока еще недостаточно используются. Так, высокие механические и многофункциональные свойства нанометаллов можно использовать в микроэлектромеханических системах, которые изготавливаются из деталей размером в несколько микрометров. В случае использования обычных поликристаллов границы зерен будут пересекать деталь в поперечном сечении и снижать ее прочность и надежность, поэтому производство микродеталей (микрошестеренок, микропружин, изделий сложных форм и др.) из наноматериалов является перспективным.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Академиздат. 2007. 169 с.
2. Алымов М.И., Шустов В.С., Устюхин А.С., Евстратов Е.В. Соотношение между качеством нанопорошков и производительностью методов их получения //Композиты и наноструктуры. 2012. №3. С. 5–9.
3. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И., Емельянова О.М., Семенова В.Н. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза наноразмерных порошков тугоплавких соединений //Российские нанотехнологии. 2007. №3–4. С. 114–119.

4. Научно-технические разработки в области СВС: Справочник /Под общ. ред. академика А.Г. Мержана. Черноголовка. 1998. 192 с.
5. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтезов материалов. М.: Книжный мир. 2012. 304 с.
6. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993. 187 с.
7. Трусов Л.И., Власов П.В., Науменко И.Г., Сидоров В.А., Новиков В.И., Хвостанцев Л.Г., Гвоздецкий О.М. Влияние размера частиц УДП железа на плотность прессовок, полученных квазигидростатическим прессованием при высоких давлениях. Рост и структура тонких пленок и нитевидных кристаллов /В межвузовском сб. научн. трудов. Воронеж. 1989. С. 55–60.
8. Bohn R., Haubold T., Birringer R., Gleiter H. Nanocrystalline intermetallic compounds – approach to ductility? //Scr. Met. 1991. V. 25. №4. P. 811–816.
9. Qin X.Y., Wu X.J., Zhang L.D. The microhardness of nanocrystalline silver //Nanostr. Mater. 1995. V. 5. №1. P. 101–110.
10. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. М.: Metallurgia. 1984. 159 с.
11. Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е. Спекание наноструктурных керамических материалов при микроволновом нагреве //Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. №9–10. С. 60–71.
12. Chen I.W., Wang X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth //Nature. 2000. V. 404. №9. P. 168–171.
13. Курлов А.С., Ремпель А.А., Благовещенский Ю.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Твердые сплавы WC–6 масс. % Co и WC–10 масс. % Co на основе нанокристаллических порошков //ДАН. 2011. Т. 439. №2. С. 215–220.
14. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Болдин М.С., Москвичева А.В., Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Писклов А.В., Котков Д.Н. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание наноструктурного карбида вольфрама. Часть 1. Эксперимент //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. №3. С. 14–21.
15. Поварова К.Б., Алымов М.И., Дроздов А.А. Тяжелые вольфрамовые сплавы на основе нанопорошков //Вопросы материаловедения. 2008. №2 (54). С. 94–99.
16. Солнцев К.А., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Ахмадулина Н.С., Овсянников Н.А. Керамические композиты на основе нитрида кремния /В сб. науч. трудов «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет». М.: Интерконтакт Наука. 2013. С. 762.
17. Галахов А.В., Зеленский В.А., Коваленко Л.В., Алымов М.И. Синтез оксинитрида алюминия СВС-методом в азотсодержащих алюмогелях //Новые огнеупоры. 2014. №3. С. 47–48.
18. Алымов М.И., Бакунова Н.В., Баринов С.М., Белуник И.А., Фомин А.С., Иевлев В.М., Солдатенко С.А. Особенности уплотнения при прессовании нанопорошков гидроксиапатита //Российские нанотехнологии. 2011. №5–6. С. 50–52.
19. Ратнер М., Ратнер Д. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи: Пер. с англ. М.: «Вильямс». 2004. 240 с.