

Способы получения конструкционных наноматериалов

Содержание данной статьи опубликовано в журнале "Наноинженерия" № 6, 7 2012 г.

Приведены признаки, определяющие принадлежность конструкционных материалов к разряду «нано». Рассмотрены технологии и способы получения этих материалов. Показано, что многие из них используются давно и являются традиционными. Проведен анализ различных способов получения наноматериалов и предложены некоторые подходы их совершенствования.

Конструкционные материалы предназначены для изготовления различных деталей и инженерных конструкций, работающих в условиях воздействия силовых нагрузок. По этой причине они характеризуются, прежде всего, механическими свойствами. В качестве конструкционных материалов в основном применяют металлы, сплавы и стали, а также неорганические материалы и композиции. Наноматериалы отличаются от традиционных материалов тем, что образующие или входящие в их состав морфологические элементы (наноэлементы) имеют нанометровые размеры. Наноматериалы по количественному признаку могут быть разбиты на группы: наноструктурированные материалы и нанокомпозиты. В первой группе все морфологические элементы являются наноразмерными, а во второй – составляют лишь некоторую долю. В свою очередь наноэлементы обладают особыми признаками, которые определяют специфическую структуру и свойства наноматериалов. Признаки наноэлементов [1]:

- Свойства наноэлемента зависят от количества образующих его атомов или размера.
- Существуют пороговые размеры наноэлементов, ниже которых проявляется "нано-эффект", т. е. кардинальное изменение свойств.
- У наноэлементов отсутствует трансляционная симметрия изменения свойств, т. е. они меняются по сечению элемента.

Кроме того [2]:

- Наноэлементы обладают наследственностью, которая проявляется в том, что при укрупнении наноэлементов они включают или сохраняют как составную часть структуру более мелких наноэлементов. Подобная закономерность сохраняется и при переходе к более крупным (микроразмерным) объектам, например, зернам.
- Свойства наноэлементов во многом определяется структурным состоянием их поверхности.

В силу правила наследственности структурное состояние границ наноэлементов и микроэлементов должно быть одинаково. Известны три типа границ: когерентные, полукоче-

рентные и большеугловой. К полукогерентной границе можно отнести, например, малоугловые границы субзерен, а также границы, возникающие при деформационном двойниковании кристаллитов.

В работе [2, 3] предложена модель или схема морфологического элемента, учитывающая все вышеперечисленные признаки. Она представлена на рис. 1.

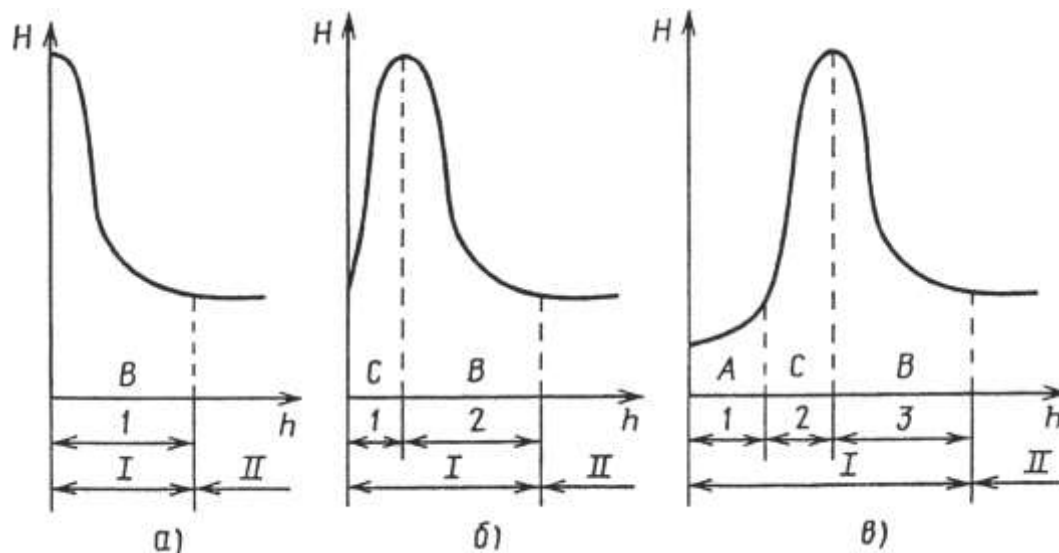


Рис. 1. Схема изменения твердости H и структурного состояния по сечению морфологического элемента h :

а, б, в - тип границы соответственно когерентный, полукогерентный, большеугловой; I – граница; II – внутренняя область морфологического элемента; А, В, С - структура областей границы соответственно квазиаморфная, с искаженной кристаллической решеткой, кластерная; 1, 2, 3 – области границы соответственно граничная, переходная, приграничная; пунктир - поверхности раздела областей (структур) границы

Модель отражает закономерности изменения структуры и свойств (твердости) по сечению элемента в зависимости от размера и типа границы. Значения h в этом случае могут рассматриваться как расстояния от поверхности элемента и как его размеры. В соответствие с моделью выделяются следующие группы морфологических элементов и образуемых ими материалов:

- Первую группу составляют наноэлементы с размерами до 100 нм. По размерному и всем другим признакам граница (I) может быть отнесена к разряду наноэлементов. В зависимости от типа границ наноэлементы могут иметь структуру В, С, С+В, А, А+С, и А+С+В. Указанные наноэлементы образуют наноматериалы.

- Вторую группу составляют тонкодисперсные элементы с размерами от 100 нм до нескольких микрометров. Они включают структуру границы (I) и частично области II и образуют группу тонкодисперсных материалов. Свойства последних зависят от размера морфологических элементов.

- Третью группу составляют микроэлементы, имеющие более крупные размеры. На их свойства практически не оказывают влияние границы. Они образуют поликристаллические материалы, свойства которых не зависят от размера кристаллитов.

Использование модели позволяет сформулировать требование к структуре как наноструктурированных материалов, так и нанокомпозитов с целью достижения различных свойств. Это представляется важным при разработке технологии получения наноматериалов.

Основу нанотехнологий составляют различные способы получения наноматериалов.

Следует отметить, что технологии, направленные на получение материалов с наноразмерным уровнем морфологических элементов, обеспечивающих высокие свойства, не являются чем-то совершенно новым.

Анализ традиционных технологий показывает, что ряд из них, в том числе относящиеся к фундаментальным, по своей сути являются нанотехнологиями. К ним, например, следует причислить закалку сталей с последующим отпуском, старение закалённых сплавов и ряд других. Тем не менее, особое внимание к нанотехнологиям и наноматериалам является существенным фактором развития материаловедения машиностроительного назначения.

В настоящее время идет интенсивная разработка новых способов с целью получения уникальных по своим свойствам материалов и создания технологий для их промышленного производства. Перспективность этого направления не вызывает сомнений, однако его практическая реализация сопряжена со значительными трудностями.

В общем случае требования к нанотехнологии сводятся к следующему. Она должна обеспечивать формирование наноструктурного состояния материалов и их получение в объемном виде, пригодном для изготовления деталей конструкционного назначения.

Задача формирования наноструктуры может решаться либо построением наноэлементов «снизу», начиная с атомарного уровня, либо «сверху» - посредством измельчения микро- и макрообъектов и элементов до соответствующего размерного уровня.

Теоретически имеется потенциальная возможность формирования наноэлементов «снизу» у любых материалов. Это связано с тем, что они в процессе различных превращений проходят стадию образования и роста зародышей, представляющих собой наноэлементы. Структурные превращения имеют место при кристаллизации, перекристаллизации, рекристаллизации, закалке, старении материала, его конденсации из газовой среды и т.д. Эти процессы могут быть положены в основу разработки способов и технологий получения наноэлементов и наноматериалов. Другим необходимым условием формирования наноструктурированного материала является обеспечение высокой скорости образования зародышей и замедления их роста. При выборе эффективной технологии можно руководствоваться тем,

что нанозлементы одинакового размера или содержащие одинаковое количество атомов могут быть получены различными способами.

Предпочтительным из них является тот, который, прежде всего, наиболее технологичен, обеспечивает высокий уровень свойств и, что особенно важно для нанотехнологий – высокую повторяемость результатов. В работе даётся анализ структур и свойств наноматериалов, получаемых различными способами с позиций предложенной модели и рекомендаций по выбору материала и построения технологий, которые, по мнению авторов, могут оказаться полезными.

К настоящему времени существует ряд способов и основанных на них технологий получения наноматериалов:

- Получение и консолидация нанопорошков.
- Получение наноматериалов закалкой и отпуском сталей.
- Получение наноматериалов закалкой и старением сплавов.
- Получение наноматериалов кристаллизацией, рекристаллизацией, перекристаллизацией.
- Получение наноматериалов пластической деформацией.
- Получение наноплёнок и нанопокровтий.

1. Получение и консолидация нанопорошков

Способы получения порошковых наноматериалов являются наиболее универсальными для создания наноматериалов. Они обычно включают в себя следующие основные операции: получение нанопорошков (нанообъектов), прессование заготовок и их спекание. Соответствующие технологии представлены в следующих обзорах литературы [4, 5].

Существует большое количество способов измельчения с целью получения нанопорошков, которые могут быть подразделены на группы в зависимости от лежащих в их основе механизмов.

Механическое измельчение реализует принцип получения нанообъектов «сверху» и осуществляется путем дробления и истирания твердых материалов, а также диспергированием расплавов. Измельчение по механизму дробления и истирания проводят в мельницах различного типа – шаровых, вибрационных, планетарных, струйных и т.д. Перевод традиционных технологий получения порошков в разряд нанотехнологий требует решения ряда проблем. Основная из них состоит в обеспечении высокой степени измельчения. Степень измельчения зависит от свойств материала, типа используемого для этой цели оборудования,

условий измельчения. Средние размеры частиц нанопорошков, получаемых механическим измельчением, составляют от 2 до 200 нм.

При длительном измельчении возможен механохимический синтез (МС) материалов, который используется для получения нанопорошков заданного химического состава. Для этого обычно используют шаровые мельницы, в которые загружается смесь порошковых компонентов. Они подвергаются помолу длительное время, пока каждая частица порошка не будет иметь тот же химический состав, что и исходная смесь компонентов. Измельчение, смешение и химическое взаимодействие частиц смеси проводится в защитной от окисления среде или в активной среде, например, азоте, когда нужно получить нитриды. Характерной особенностью метода МС является наноразмерность продуктов реакции. Затем для получения наноматериала осуществляется его консолидация. С использованием МС получают самые разнообразные материалы. Так, например, при совместном помоле порошков W, C и Co получают нанокompозитную смесь WC-Co, которая используется для производства твердосплавного режущего инструмента. Одним из главных недостатков процесса МС является, вследствие длительного помола, загрязнение порошка продуктами истирания материала мелющих шаров.

В некоторых случаях при помолах различных материалов не удается достичь узкого распределения частиц нанопорошка по размерам и приходится решать задачу разделения их по фракциям.

Вне зависимости от способа получения нанопорошков можно отметить присущие им общие особенности. Большая удельная поверхность нанопорошков создает трудности при их переработке в компактный материал. В порошках образуются скопления частиц, называемые агломератами. Эти объединения являются пористыми, но достаточно прочными, что препятствует достижению высокой плотности материала при прессовании заготовок и последующем спекании. Развитая поверхность нанопорошков легко адсорбирует различные примеси, особенно кислород, а также водород. Соответственно, чем мельче частицы порошка, тем больше количество адсорбированных ими газов. При взаимодействии нанопорошков с атмосферой возможно их самовозгорание, т. е. они становятся опасными в процессе изготовления и хранения. К таким порошкам относятся порошки железа, кобальта, алюминия, циркония, титана и некоторые другие. По этой причине при изготовлении нанопорошков металлов и сплавов, за исключением карбидов, оксидов и некоторых других требуется защита частиц от окисления. Для предупреждения окисления используются различные способы. Например, помол порошка осуществляется в защитной атмосфере аргона. Предлагается покрывать частицы защитной пленкой, которая полностью удаляется в процессе нагрева порошковых прессовок при спекании.

Помимо измельчения материалов в твердом состоянии для получения нанопорошков используется процесс газового и центробежного диспергирования расплава металла. В первом случае он осуществляется распылением струи жидкого металла потоком инертного газа. Основными факторами, определяющими дисперсность порошка, будут вязкость, поверхностное натяжение расплава и энергия газового потока. Важным достоинством получения порошка диспергированием расплава в сравнении с измельчением твердых материалов является обеспечение высокой химической чистоты порошков.

Центробежное диспергирование расплава материала может осуществляться различными способами. Наиболее распространен способ слива струи расплава на вращающийся тигель или диск. Под действием центробежных сил расплавленный металл перемещается к периферии диска или тигля и распыляется. Одной из важных отличительных особенностей получения порошка центробежным диспергированием расплава в отличие от его распыления газом является возможность предотвращения окисления материала путем использования высокого вакуума.

Физико-химические способы получения порошков отличаются большим разнообразием, но общим для них является реализация принципа формирования нанообъектов «снизу». Они в сравнении с механическими способами более универсальны в плане получения различных свойств. Наиболее простой способ получения нанопорошков включает в себя испарение с последующей конденсацией пара на охлаждаемой подложке. Размеры получаемых наночастиц определяются рядом факторов: составом газовой среды, давлением и температурой. Данным способом получают нанопорошки чистых металлов, сплавов и различных соединений, таких как оксиды, карбиды, нитриды и т.д., а также их смеси. Размер частиц лежит в пределах от 2 до нескольких сотен нм. Частицы мало склонны к образованию агломератов. Имеются трудности в улавливании мелких частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газе. Основной причиной, ограничивающей использование способа испарения – конденсации в промышленных масштабах являются низкие скорости испарения металлов.

Значительное количество способов получения порошков базируется на применении различных химических реакций, протекающих при термической диссоциации гидроксидов, восстановлении, газофазных процессах, электролизе и др. Они более сложны в промышленном освоении. Однако некоторые из них могут оказаться уникальными в плане синтеза нанообъектов с совершенно новыми структурами и комплексом свойств. Так, газофазным синтезом в плазме, образуемой лазерным излучением, получены новые полиморфные модификации углерода – фуллерены, обладающие необычными свойствами. На их основе успешно создаются более сложные нанокластеры, содержащие атомы металла. Фуллерены и другая форма структур углерода – нанотрубки – производятся в большом количестве и ис-

пользуются для создания нанокompозитов на органической основе. Результаты, достигнутые в этой области, широко освещаются в технической литературе.

Технология изготовления объемных, массивных материалов из порошков включает в себя прессование заготовок и их спекание. Однако эта технология может использоваться для изготовления наноматериалов только в том случае, когда холодным прессованием удастся достичь достаточно высокой плотности заготовок – не менее 0,7 от теоретической. При такой плотности температуру спекания можно значительно понизить. Процесс рекристаллизации в таких условиях протекает медленно и удается получить структуру наноразмерного уровня. Достижение высокой плотности при холодном прессовании нанопорошков традиционными способами представляет серьезную проблему. Нанопорошки плохо уплотняются при прессовании в силу образования агломератов. Последнее обуславливается действием межчастичных адгезионных сил, резко возрастающих с уменьшением размера частиц. Разрушение агломератов возможно использованием очень высоких давлений, а также магнитно-импульсным воздействием. Однако проблема решается более эффективно приложением давления к заготовкам при спекании, обеспечивая более высокую плотность и малый размер зерен наноматериалов. Способ известен под названием горячее прессование (ГП). ГП используется в порошковой металлургии давно и его возможности, в том числе и для получения наноматериалов, состоят в следующем. Способ в сравнении со спеканием осуществляется с использованием на порядок более низких давлений, температур ($\sim 0,5T_{пл}$ вместо $\sim 0,8T_{пл}$) и имеет в несколько раз меньшую продолжительность. Однако ГП – штучное производство и поэтому по производительности, энергетическим затратам оно уступает процессу спекания. Горячее прессование используется для получения высокоплотных с мелким зерном трудноуплотняемых материалов, таких как тугоплавкие материалы и сплавы. В настоящее время используют горячее изостатическое прессование (ГИП) – наиболее перспективный процесс компактирования нанопорошков с целью получения объемных наноматериалов.

Следующая проблема производства материалов связана с высокой реакционной способностью нанопорошков. Процесс должен осуществляться в условиях, исключающих окисление материалов. Наиболее удачное решение этой задачи изложено в работе [6]. Оно состоит в том, что получение порошка и его компактирование проводится в защитной среде. Схема процесса включает в себя следующие операции. В разряженной атмосфере инертного газа осуществляется испарение материала и его конденсация в виде наночастиц на охлаждаемой подложке. Порошок соскребается и собирается в коллектор. Газ откачивается и в вакууме проводится предварительное прессование заготовок с малым давлением. Затем они поступают в устройство окончательного компактирования под высоким давлением.

Находят широкое применение порошковые дисперсно-упрочнённые композиционные материалы [7]. Они относятся к классу порошковых материалов, в которых металлическая матрица упрочняется наночастицами тугоплавких соединений таких как окислы, карбиды, нитриды и др. Частицы имеют размеры от 10 нм до 50 нм, а оптимальным расстоянием между ними считается 100...500 нм. Технология получения материалов включает в себя экструзию или горячую прокатку порошковых заготовок, а также в ряде случаев дополнительные обработки, такие как холодная прокатка, ковка, рекристаллизационный отжиг. В результате дополнительная обработка создаёт высокую концентрацию двойников отжига и обеспечивает высокую стойкость структуры и субструктуры.

По размерной классификации дисперсно-упрочнённые материалы можно отнести к нанокompозитам и к наноструктурированным материалам. Основное требование к ним – обеспечение высокой жаропрочности. В качестве примера можно привести следующие материалы: САП – состоящий из алюминия и его оксида; сплавы никеля, упрочненные оксидами тория или гафния; вольфрам, упрочненный оксидами тория, циркония или их нитридами.

В целом можно сделать следующие выводы. Порошковые наноматериалы в большинстве своем характеризуются большеугловым типом границ морфологических элементов. Изменение их свойств в зависимости от размера представлено на рис. 1, в. Общие представления о формировании свойств наноматериалов с большеугловым типом границ элементов могут быть использованы в этом конкретном случае.

Следует отметить ряд факторов, оказывающих отрицательное влияние на свойства порошковых материалов. Прежде всего, к ним относится пористость материала. Минимальные значения пористости составляют несколько процентов. Другой фактор состоит в то, что при спекании наряду с ростом плотности имеет место собирательная рекристаллизация. Так, например, если размеры порошков составляют несколько нанометров, то в консолидированном состоянии размеры наноэлементов достигают нескольких десятков нанометров.

2. Получение наноматериалов закалкой и отпуском

Можно утверждать, что закалка и отпуск, являющиеся основным и традиционным способом упрочнения конструкционных сталей и некоторых сплавов, базируются на использовании наноэффектов.

В пользу этого положения свидетельствуют результаты фундаментальных исследований, выполненных под руководством академика Курдюмова Г.В. [8], а также общепринятые представления о природе мартенсита [9]. Известно, что мартенсит образуется по механизму сдвига, путём смещения атомов на расстояния, не превышающие межатомные по определён-

ным атомно-кристаллическим плоскостям аустенита. Он имеет форму пластин (рис. 2), которые образуют пакеты. Толщина пластин или реек обычно составляет 100...200 нм.



Рис. 2. Пакеты мартенситных пластин, разделённых малоугловыми границами, х35000 [8]

В свою очередь пластины мартенсита могут содержать тонкие двойники (рис. 3).



Рис. 3. Кристаллы мартенсита, состоящие из двойников, х40000 [8]

Двойникование происходит таким образом, что контактирующие двойниковые составляющие отличаются по толщине в два раза, что составляет около 5 и 10 нм соответственно.

Возможность двойникования зависит от химического состава материала. Химические элементы, снижающие температуру начала мартенситного превращения (ниже 100 °С) приводят к появлению двойников. Например, у углеродистых сталей это происходит при содержании углерода более 0,6%.

Рост пластин мартенсита ограничивается размером зерна аустенита. Он возможен только при сохранении когерентной связи с кристаллической решёткой аустенита и останавливается при соприкосновении пластин.

Известно, что структура мартенсита характеризуется высокой степенью искажения и уровнем внутренних напряжений, которые возрастают у поверхности пластин. Таким образом, имеются все основания, с учётом размерного фактора, механизма образования и высо-

кого уровня внутренних напряжений, пластины и двойники мартенсита отнести к наноэлементам с полукогерентным типом границ и соответствующей структурой (рис. 1, б).

Мартенсит, по сравнению с другими состояниями стали, кардинально отличается по свойствам, превосходя последние, например, по твёрдости в несколько раз. Таким образом, по структуре и свойствам сталь со структурой мартенсита принадлежит к разряду наноматериалов.

Эта принадлежность сохраняется и при последующем низком отпуске. Он проводится с целью снижения внутренних напряжений и сохранения высокой твёрдости и прочности. При отпуске в мартенсите уменьшается содержание углерода, который участвует в образовании на пластинах ϵ -карбидов, когерентно с ними связанных. Таким образом, образуется новая группа наноэлементов.

Процесс закалки и отпуска стали досконально изучен, что позволяет расширить представления о наноэлементах и наноматериалах.

Прежде всего, следует отметить, что пороговый уровень механических свойств наноэлементов, в отличие от порогового уровня их физических свойств, вероятно, составляет не 100 нм, а существенно выше.

Имеются сведения о роли химического состава и технологических режимов в формировании структуры и комплекса различных свойств наноматериалов, включая твёрдость, прочность, пластичность, ударную вязкость и т.д. Так, например, легирование конструкционных сталей осуществляют главным образом для повышения прокаливаемости, то есть увеличения глубины закалённого или находящегося в наносостоянии поверхностного слоя деталей. При содержании углерода до 0,6% углеродистая сталь, подвергнутая полной закалке, имеет структуру мартенсита, то есть материал относится к разряду наноструктурированных. Снижение температуры закалки (неполная закалка) приводит к появлению второй фазы – феррита, и переходу материала в разряд нанокомпозитов.

Твёрдость наноэлемента (пластины мартенсита) зависит, прежде всего, от его толщины, поскольку она ориентировочно на порядок меньше ширины и длины пластины и обычно имеет нанометровые размеры. Вторым фактором, влияющим на твёрдость, если говорить об углеродистых сталях, является концентрация углерода.

Влияние углерода на твёрдость мартенсита проявляется в следующем: с ростом концентрации углерода твёрдость стали возрастает. Она также увеличивается и при уменьшении толщины пластин мартенсита.

Схематично совместное влияние дисперсности (толщины пластин) мартенсита и содержания в нём углерода на твёрдость стали представлено на рис. 4. Кривые 1 и 2 относятся соответственно к сталям с малым и высоким содержанием углерода.

Схемы построены с учётом следующих положений. Максимальная плотность дефектов в мартенсите, при которой сохраняется его структура, составляет 10^{12} см^{-2} . Этой концентрации отвечает максимальное значение твёрдости H_{\max} как для стали с малым, так и высоким содержанием углерода. Из этого следует, что при уменьшении толщины пластин её долевой вклад в величину твёрдости материала возрастает, а углерода – снижается.

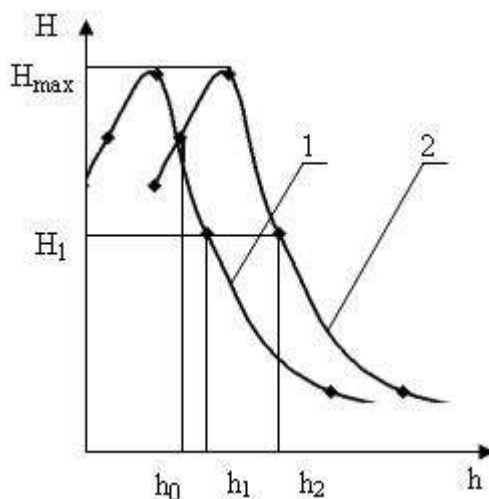


Рис. 4. Зависимость твёрдости H наноматериала от толщины пластин h мартенсита сталей: 1, 2 – соответственно малое и высокое содержание углерода

Поэтому, например, малоуглеродистая сталь с мелкодисперсной структурой h_1 характеризуется такой же твердостью, как и сталь с повышенным содержанием углерода, но с крупной структурой h_2 . При значениях толщины пластин меньше h_0 твёрдость малоуглеродистого материала превысит твёрдость высокоуглеродистого материала. Кроме того, для этого случая полукогерентный тип границ (рис. 1, б) предполагает возможность получения, наряду с высокой прочностью, и высоких значений пластичности, приемлемые для практического использования. Это становится возможным, когда при уменьшении размеров наноэлементов, деформация материала будет осуществляться посредством их граничного проскальзывания. Таким образом, важнейшим фактором, определяющим свойства материала, являются размеры пластин мартенсита.

Размеры пластин мартенсита определяются дисперсностью зёрен аустенита к моменту закалки. По сути дела управление размерами наноэлементов может осуществляться технологической операцией предварительной подготовки структуры стали под закалку.

Ориентировочное представление о размерах зерна аустенита, обеспечивающего толщину пластин мартенсита не более 100 нм, может быть получено с использованием предложенного в работе [8] соотношения:

$$h : s : l = 1 : 7 : 30,$$

где h – толщина, s – ширина и l – длина пластины.

Тогда, для $h=100$ нм длина пластины, или, соответственно, диаметр зерна аустенита должен составлять 3 мкм. Для достижения требуемой дисперсности аустенита можно использовать традиционные технологии термической обработки, пластической деформации и др., а также – легирование. Можно утверждать, что подобную роль, например, играет пластическая деформация аустенита сталей в широко известных технологиях термомеханической обработки (ТМО) [9].

Для ТМО применяют среднеуглеродистые легированные стали. Углерод в этих количествах призван обеспечить высокую прочность материала. Существуют два способа обработки: низко- и высокотемпературная ТМО, или НТМО и ВТМО. Их суть состоит в следующем. Сталь в аустенитном состоянии подвергают пластической деформации, соответственно, выше и ниже температуры рекристаллизации, причём в первом случае обеспечивают такие условия проведения деформации, при которых подавляется процесс рекристаллизации. По окончании пластической деформации материал закачивают и проводят низкий отпуск для снятия остаточных напряжений. По сравнению с обычной термической обработкой прочность стали после ТМО увеличивается до 30%, а пластичность и вязкость возрастают в 1,5...2 раза. Эффект одновременного повышения прочности и пластичности, чрезвычайно важный для машиностроения присущ, как было показано ранее, именно наноматериалам. Улучшение комплекса свойств вызвано следующими причинами.

При пластической деформации аустенита происходит фрагментация его зёрен с образованием ячеек, субзёрен, деформационных двойников, а также областей, ограниченных декорируемыми полосами скольжения и др. При последующей закалке мартенсит образуется в пределах этих малоразмерных фрагментов и, соответственно, является мелкодисперсным. Факт измельчения пластин мартенсита при использовании ТМО является доказанным и, по всей видимости, именно он главным образом определяет свойства материала.

Термомеханическую обработку используют при получении заготовок и изделий простейшей формы и малого сечения: листовой прокат, трубы, торсионные валы и т.д.

Возможность обеспечения высоких механических свойств сталей исключительно за счёт формирования дисперсной наноструктуры представлена в работе [10]. Для этой цели использовали низкоуглеродистые мартенситные стали (НМС) с малым менее 0,2% содержанием углерода. Авторам удалось разработать технологию предварительной обработки сталей, которая обеспечивала при объёмном нагреве деталей под закалку ультрамелкое зерно аустенита и, соответственно, измельчение реек мартенсита с 300 до значений менее 100 нм (рис. 5). Это позволило одновременно с повышением прочности до 1600 МПа достигнуть увеличения в два раза вязкости до значений KCV больше 140 Дж/см², и в итоге повысить кон-

струкционную прочность деталей более чем в два раза. По сравнению с ТМО использование технологии термической обработки (ТО) как способа получения наноматериалов позволяет более полно решать важную проблему изготовления из этих материалов крупногабаритных изделий.

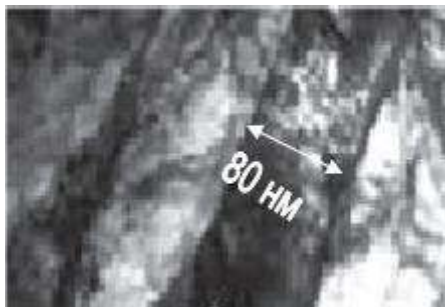


Рис. 5. Толщина пластин мартенсита стали, имеющей ультрамелкое зерно аустенита при температуре закалки [10]

В заключение можно сказать, что использование возможностей закалки как способа получения наноматериалов далеко не исчерпаны. В этом плане целесообразным представляется:

- Разработка способов или технологических режимов предварительной под закалку обработки материалов, обеспечивающих высокую степень дисперсности аустенита в массивных заготовках при температуре закалки.
- Использование возможностей легирования для получения мелкозернистого аустенита при температурах закалки.
- Определение рациональных размеров зёрен, блоков и более мелких элементов аустенитного состояния сталей, воспринимающих закалку и обеспечивающих необходимую для получения высокого уровня свойств, дисперсность мартенсита.
- Всестороннее изучение свойств малоуглеродистых сталей в наноструктурированном состоянии после закалки с целью выявления перспектив их использования.

3. Получение наноматериалов закалкой и старением

Закалку и старение издавна применяют для упрочнения сплавов, что позволяет использовать их в качестве конструкционных материалов повышенной и высокой прочности. Класс так называемых стареющих материалов весьма обширен и включает в себя сплавы на основе алюминия, меди, железа, никеля, хрома и т.д. Эти сплавы должны иметь переменную растворимость в твёрдом состоянии и, соответственно, многофазную (две или более) структуру при нормальной температуре. При закалке сплав нагревают до температуры однофазного состояния, представляющего собой твёрдый раствор (α) и быстро охлаждают с целью

фиксирования его при комнатной температуре. В этом состоянии он представляет собой пересыщенный твёрдый раствор, который стремится перейти в стабильное многофазное состояние. Процесс перехода начинается при комнатной температуре (естественное старение), но полностью может завершиться только при нагреве (искусственное старение) материала. В общем случае, старение происходит по стадиям в последовательности: образование зон Гинье-Престона (ГП), затем – метастабильной фазы (θ') и стабильной фазы (θ), которая обычно представляет собой интерметаллид.

Зоны ГП имеют обычно форму дисков диаметром от 4 до 50 нм и толщиной несколько межатомных расстояний. Они сохраняют решетку твёрдого раствора α , но значительно искажённую вследствие повышенной концентрации растворённого компонента. Метастабильная фаза θ' , также отличается малыми размерами включений, но имеет уже иную кристаллическую решётку, представляющую собой нечто среднее между решётками α и θ .

По размерному фактору зоны ГП и дисперсные частицы θ' -фазы можно отнести к наноэлементам с когерентным типом границ. В соответствии с этим, они, хотя и различаются кристаллическими решётками, имеют одинаковый характер изменения свойств в зависимости от размеров (рис. 1, а). Кристаллиты стабильной θ фазы более крупные и относятся к группе микроэлементов. Они имеют отличную от других кристаллическую решётку и большеугловой тип границ. Зависимость свойств этого типа выделений от их размера иллюстрируется рис. 1, в.

Приведённые результаты позволяют сделать следующие выводы:

- В процессе роста морфологических элементов возможно изменение типа их границ, например, фаза θ' имеет когерентный тип границ, а более крупная θ фаза – большеугловой.

- Известно, что повышение твёрдости и прочности сплавов обуславливается, главным образом, образованием зон ГП и фазы θ' . Поскольку последние принадлежат к разряду наноэлементов можно утверждать, что повышение свойств связано с проявлением наноэффекта. Во-первых, сами по себе наноэлементы обладают высокими прочностными характеристиками. Во-вторых, они воздействуют на α фазу, вызывая искажения её решётки в граничных с наноэлементами областях. В целом это создаёт препятствия для движения дислокаций. По нашей классификации такие материалы принадлежат к классу нанокompозитов.

- Поскольку влияние наноэлементов на свойства материалов зависит от их размера (рис. 1, а) важно при старении обеспечить получение не только мелкодисперсность наноэлементов, но и их высокую степень однородности.

Уровень прочности стареющих материалов достигает очень высоких значений [11]. Так, после термической обработки прочность бериллиевой бронзы БрБ2 увеличивается в два раза и составляет 1370 МПа, т.е. почти достигает прочности высокопрочных сталей.

Особый класс высокопрочных материалов образуют, мартенситно-стареющие стали, обладающие высокой прочностью при достаточной пластичности и вязкости. Мартенситно-стареющие стали – это по сути дела безуглеродистые высоколегированные сплавы на железной основе. После закалки на мартенсит проводится их старение. Основное упрочнение достигается за счёт выделения из мартенсита при старении большого количества мелкодисперсных частиц различных интерметаллидов, когерентно связанных с матрицей. В качестве примера можно привести свойства стали H17K10M2B10T после термической обработки: $\sigma_b=2350$ МПа, $\delta=8,5$ % и $KCU=0,3$ МДж/м².

4. Получение наноэлементов кристаллизацией, рекристаллизацией и перекристаллизацией

Указанные процессы давно используются для получения материалов с мелкодисперсной структурой. Измельчение структуры достигается путем увеличения скоростей охлаждения при кристаллизации и перекристаллизации, повышения степени пластической деформации перед рекристаллизацией материала, его модифицирования, легирования и т.д.

Однако получить наноматериалы становится возможным только при соблюдении определённых условий. Во-первых, все рассматриваемые процессы начинаются со стадии образования зародышей, которые, как известно, представляют собой морфологические наноэлементы. Поэтому необходимо, чтобы скорость их возникновения была максимально высокой. Во-вторых, последующий рост зародышей и образование кристаллитов должно проходить замедленно так, чтобы по завершении процесса все морфологические наноэлементы либо часть из них были наноразмерного уровня. Соответственно, в первом случае материал будет наноструктурированным, а во втором – нанокпозиционным. Следует отметить, что формирование наноматериалов указанными способами происходит по принципу «снизу». Образующиеся в этом случае границы между морфологическими элементами, как правило, являются большеугловыми. Соответственно свойства наноэлементов будут определяться зависимостью представленной на рис. 1, в.

В настоящее время реализуются в основном способы, обеспечивающие получение нанокпозиционных материалов.

Так, например, получены [12] литые композиционные жаропрочные сплавы на основе Ni₃Al с наноразмерными вторичными фазами, обеспечивающими стабильность структуры и, следовательно, свойств при высоких температурах.

Особый интерес для получения массивных деталей в том числе и сложной формы с соответствующей структурой материала представляют способы, основанные на применении

нанопорошков в качестве модификаторов при кристаллизации расплава. Их роль состоит в том, что частицы нанопорошка из-за своих малых размеров обладают высокой седиментационной устойчивостью в расплавленном металле и образуют большое количество мелких центров кристаллизации, что в итоге обеспечивает получение тонкодисперсной структуры литых изделий. Эти способы предложены автором работы [13]. Они имеют следующие особенности. Для модифицирования, например, алюминия и его сплавов, используются нанопорошки соединений оксидов, карбидов, нитридов и боридов. Соединения обладают необходимыми высокой температурой плавления и низкой химической активностью. Однако они не отвечают правилу размерного и структурного соответствия по отношению к основному материалу.

Возникают также сложности введения нанопорошка в расплав металла. Для устранения этих проблем предложено использовать для модифицирования прутки, спрессованные из нанопорошков и основного материала. При прессовании этой композиции с применением фильера возникают высокие давления и температуры, что приводит к "намазыванию" алюминия на поверхность частиц порошка в виде монослоя. Последний играет роль кристаллизатора и по этой причине эффект модифицирования оказывается независимым от структуры материала нанопорошков.

Следует добавить, что особое структурное состояние поверхности частиц нанопорошков допускает при определённых условиях образование на них монослоёв. Степень их совместимости со структурой основного материала определяется толщиной покрытия (см. образование покрытий в разделе 6).

Результаты использования нанопорошков в качестве модификаторов свидетельствуют о перспективности этого направления. Так, модифицирование алюминиевых сплавов нанопорошками позволило в несколько раз уменьшить размер зёрен. Важно, что этот эффект был достигнут в крупных слитках с диаметром порядка 500 мм. Уменьшение размера зёрен в свою очередь привело к увеличению прочности более чем на 19% и пластичности более чем в 7 раз.

Эффект измельчения структуры и рост механических свойств наблюдался также при получении крупных отливок из чугуна и стали.

Для измельчения зёрен помимо модифицирования расплавов используют процессы рекристаллизации и перекристаллизации материалов. Однако во всех случаях применяемые способы пока не обеспечивают в необходимой степени условий образования наноматериалов. Тем не менее, они могут рассматриваться как способы получения материалов с частичным проявлением наноэффекта. Ранее мы их классифицировали как тонкодисперсные материалы. К этой группе следует отнести материалы, у которых существенный вклад в свойства

дают границы морфологических элементов (зёрен, кристаллитов) и тем в большей степени, чем мельче их размеры.

Важнейшим достоинством материалов с частичным проявлением наноэффекта является их высокая технологичность изготовления в сравнении с наноматериалами и превосходство по свойствам над традиционными материалами.

Требуют отдельного рассмотрения способы получения наноматериалов путём кристаллизации аморфных сплавов.

Процесс получения аморфных сплавов в виде лент, называемый спиннингованием, получил широкое распространение. Аморфное состояние достигается путём охлаждения расплава со сверхвысокими скоростями более 10^6 °C/с. Наиболее эффективным способом получения лент, пригодных для практического применения, является охлаждение жидкого металла на поверхности вращающегося охлаждаемого барабана, изготовленного из материала высокой теплопроводности. Получение наноматериала в этом случае может осуществляться двумя способами – в процессе спиннингования или путём отжига аморфизированной ленты. Однако для реализации этих возможностей оба процесса должны проводиться под контролем и при таких условиях, когда возникает большое количество зародышей, их рост происходит медленно, а конечные размеры хотя бы частично не превосходят наноуровень. Образование наноэлементов в рассматриваемых случаях происходит по механизму «снизу».

В настоящее время в основном освоены способы изготовления нанокпозиционных материалов путём кристаллизации сплавов, находящихся в твёрдом аморфном состоянии. Образующиеся в этом случае нанокпозициты могут быть различных типов: наноэлемент – аморфная фаза, наноэлемент – аморфная и кристаллическая фаза, наноэлемент – кристаллическая фаза. В композиционном материале наноэлементы имеют большеугловой или когерентный тип связи с матрицей, а их структура определяется размерами.

Влияние наноэлементов на свойства композиций может быть чрезвычайно высоким. Так, предел прочности алюминиевого сплава $Al_{94,5}Cr_3Ce_1Co_{1,5}$ в наносостоянии (аморфная матрица с включениями наноэлементов с разными размерами) приближается к уровню высокопрочных сталей [14].

К настоящему времени синтезировано значительное количество нанокпозицитов различного химического состава в виде лент. Они имеют высокие механические свойства и могут рассматриваться в качестве конструкционных материалов.

5. Получение наноматериалов пластической деформацией

К настоящему времени сложились два основных направления разработки наноматериалов с применением пластической деформации.

Первое из них – это использование пластической деформации для уменьшения толщины слоёв в многослойной композиции до наноразмерного уровня, то есть получения по нашей классификации наноструктурированного материала. Второе – применение интенсивной пластической деформации с целью измельчения микрокристаллитов (зёрен) в объёме заготовки. Тем не менее, несмотря на различия, общим для этих способов является построение наноструктур «сверху».

Из всех способов пластической деформации предпочтение следует отдать горячей прокатке, позволяющей получать массивные наноламинаты, то есть материалы пригодные для использования в качестве конструкционных материалов.

Для данного случая типовой способ изготовления многослойных листовых наноматериалов включает в себя горячую прокатку в вакууме пакета листов разнородных материалов. Затем, полученный многослойный лист разрезается на части, которые укладываются друг на друга и вновь подвергаются прокатке. Многократное повторение этих операций приводит к получению многослойного материала с нанометровой толщиной слоя.

При создании слоистых наноматериалов на первый план выступает задача обеспечения их ламинарного строения, то есть сохранения границ между слоями в процессе изготовления, включающего многократные высокотемпературные нагревы и пластические деформации. Для этой цели необходимо подобрать соответствующий материал композиции. Предлагаются различные принципы его выбора.

Первый из них требует учёта взаимной растворимости элементов композиции. С этой целью в работе [15] использована возможность создания ламинатов из двух металлов, обладающих неограниченной растворимостью друг в друге (Cu-Ni) и практически с нулевой растворимостью (Cu-Nb). Установлено, что в системе Cu-Ni между слоями композита возникает диффузионная зона вследствие взаимной диффузии элементов. Тем не менее, создание композиции из двух неограниченно растворимых друг в друге металлов возможно, но при условии контроля толщины диффузионной зоны. По этой же причине ограничена возможность значительного уменьшения толщин нанослоёв. Так, например, в рассматриваемом случае, при толщинах менее 61 нм вместо слоя меди появляется твёрдый раствор никеля в меди.

Второй подход к подбору материала слоёв композиций изложен в работе [16]. Авторами работы предложено использовать для композиции сплавы, имеющие различные кристаллические решётки при температурах горячей прокатки. Эти условия могут быть обеспечены, например, для основного класса конструкционных материалов – сталей подбором марок и температурного интервала деформации. Сделанные выводы имеют экспериментальное

подтверждение и расширяют возможности создания различных наноламинатов. Следующим этапом разработки слоистых наноматериалов должен стать выбор материалов, которые не только обеспечивают ламинарность структуры, но и высокий уровень свойств.

В этом отношении определённые сведения, представляющие интерес для объяснения экспериментальных результатов и их прогнозирования могут быть получены при использовании общих закономерностей, присущих всем наноэлементам, в том числе и нанослоям (рис. 1). Они определяют свойства нанослоя в зависимости от его толщины и типа границ. Последний учитывает как структурный (типы кристаллических решёток сопрягаемых слоёв), так и размерный фактор, то есть степень соответствия принципу размерного и структурного соответствия Данкова.

Второй путь получения наноматериалов состоит в следующем Измельчение зёрен до наноразмерного уровня возможно за счёт больших деформаций поликристаллических материалов при относительно низких температурах, составляющих от комнатной до $0,3...0,4 T_{пл}$ [17]. Большие деформации могут быть получены различными способами. Наиболее распространёнными в этом плане являются способы интенсивной пластической деформации: деформация кручением образцов в виде дисков с одновременным воздействием сжимающей силы и равноканальное угловое прессование. В отличие от традиционных видов деформации прокаткой, волочением, штамповкой и др. в этом случае не происходит изменения сечения и формы заготовки, а в основном усилия затрачиваются на сдвиговую деформацию зёрен [18]. Многократная интенсивная пластическая деформация сдвига в различных направлениях в итоге приводит к дроблению микрозёрен на наноэлементы. Сущность процессов поясняется схемами, представленными на рис. 6. При кручении под высоким давлением P , достигающих несколько ГПа, степень деформации определяется числом оборотов матрицы. Размер наноэлементов для чистых металлов в среднем составляет 100 нм.

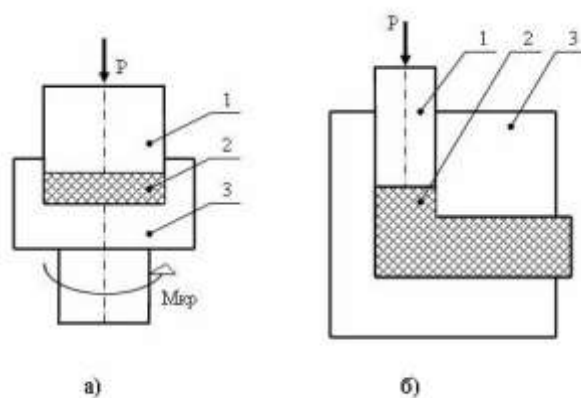


Рис. 6. Схемы интенсивной пластической деформации:
а – кручение под высоким давлением; б – равноканальное угловое прессование; P – сила давления; $M_{кр}$ – крутящий момент; 1, 2, 3 – соответственно пуансон, заготовка, матрица

Для получения объёмных изделий наиболее перспективным считается способ равноканального углового (РКУ) прессования. Он осуществляется продавливанием металлической заготовки через канал (рис. 6, б), меняющий своё направление под некоторым углом.

Наиболее целесообразным считается использование угла, близкого к 90^0 . В этом случае достигается самый высокий уровень интенсивности деформации и наиболее однородная по объёму структура. Данным способом получают цилиндрические заготовки диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. Размер наноэлементов чистых металлов в этом случае составляет 200...300 нм.

Получаемые при интенсивной пластической деформации материалы следует отнести к разряду наноструктурированных материалов. Образующие их наноэлементы по данным работы [17] имеют большеугловой тип границ и их свойства в зависимости от размера должны характеризоваться схемой, представленной на рис. 1, в. Материалы с таким типом границ, как отмечалось ранее, могут демонстрировать высокую прочность в сочетании с достаточно высокой пластичностью. Действительно, материалы, полученные РКУ прессованием, обладают этим комплексом свойств.

6. Получение наноплёнок и нанопокровтий

Нанопокровтия и наноплёнки получают осаждением на подложку (основу) различных материалов. Механизмы и закономерности формирования структуры и свойств для них одинаковы. Поэтому в дальнейшем будем в основном использовать термин "покрытие". Нанопокровтия позволяют повысить твёрдость, прочность и другие свойства деталей и режущего инструмента. Наноплёнки могут использоваться главным образом для изготовления миниатюрных деталей и в том числе упругих элементов типа пластин, мембран и др.

Существует множество способов получения покрытий с толщинами от нано- до нескольких микрометров. Все они в основном могут быть отнесены к химическому (CVD) и физическому (PVD) способам осаждения материала покрытия. Способы подробно представлены в технической литературе.

В практике получения покрытий отдаётся предпочтение магнетронному способу осаждения из паровой фазы, относящемуся к PVD способу. Он позволяет получать как металлические, так и неметаллические нанопокровтия и наноплёнки. Они могут быть многослойными с весьма малыми толщинами слоёв. Это становится достижимым, так как подложка нагревается незначительно ($100...200^0\text{C}$) и диффузионные процессы будут заторможены. Основным недостатком способа в сравнении с другими – малая скорость нанесения покрытия. Для того, чтобы рационально использовать положительные качества различных способов нанесения

многослойных покрытий в работе [19] предлагается модернизировать вакуумное оборудование. Установка должна обеспечивать несколько способов нанесения покрытий, например, магнетронного и ионно-лучевого распыления, импульсного дугового испарения, ионного осаждения и др.

Покрытия могут быть одно- и многослойными. В свою очередь можно говорить об однослойных покрытиях с толщинами наноразмерного уровня и о покрытиях с толщинами составляющими несколько микрометров, но имеющих структуру наноматериалов. Из них более широкий интерес представляют многослойные нанопокрывтия, включающие слои нанометровых толщин.

Прогнозировать механические свойства покрытий и плёнок довольно сложно. Прежде всего, следует отметить, что свойства одно- и многослойных наноплёнок или нанопокрывтий зависят от толщины нанослоёв и состояния их границ. Эти факторы можно не учитывать для однослойного массивного покрытия или плёнки, материал которых является наноструктурированным. Свойства таких материалов определяются размером наноэлементов и типом их границ.

Влияние структурных факторов на механические свойства наноматериалов принято объяснять следующим образом. Так, причиной роста прочностных характеристик при переходе от традиционных материалов к наноматериалам является увеличение протяженности поверхностей раздела между морфологическими элементами или, что равнозначно, уменьшение размера последних. Поверхности раздела являются барьерами для перемещения дислокаций и, таким образом, их рост приводит к упрочнению материала. Однако когда размеры наноэлемента становятся чрезвычайно малыми, ориентировочно менее 30 нм, они оказываются свободными от дислокаций. Механизм деформации в этом случае меняется. Она становится возможной за счёт поворота и согласованного проскальзывания наноэлементов вдоль границ зёрен близкой ориентации.

В случае многослойных плёнок и покрытий, состоящих из нанослоёв, картина представляется более сложной и неоднозначной. По крайней мере деформация вдоль и поперёк слоёв будет различаться.

Кроме перечисленных факторов на механические свойства покрытия оказывают воздействие внутренние напряжения, дефекты покрытия, адгезионная прочность связи покрытия с основой или между слоями, тип покрытия (одно- или многослойный) и т.д. Покрытия одно- и многослойные рассмотрим более подробно. Однослойные покрытия по толщине могут быть нано- и микрометрового размера. Изменение свойств однослойных нанопокрывтий, в частности твёрдости, в зависимости от размера и типа границ может быть различным (рис. 1). Возможности реализации того или иного варианта определяются в частности струк-

турными и присущими им размерными различиями материала основы и покрытия. В качестве примера на рис. 7 представлены результаты экспериментов, подтверждающих это положение. В данном случае золото, имеющее кристаллическую решётку ГЦК с периодом $a=0,4707$ нм, наносилось магнетронным способом на различные подложки (основы). В качестве подложек использовались: вольфрам, отличающийся от золота, как типом решётки (ОЦК), так и её периодом $a=0,31652$ нм; никель, имеющий подобно золоту решётку ГЦК, но сильно отличающуюся по размерам $a=0,35238$ нм, а также железо, отличающееся от золота как типом решётки (ОЦК), так и её размерами ($a=0,28664$ нм).

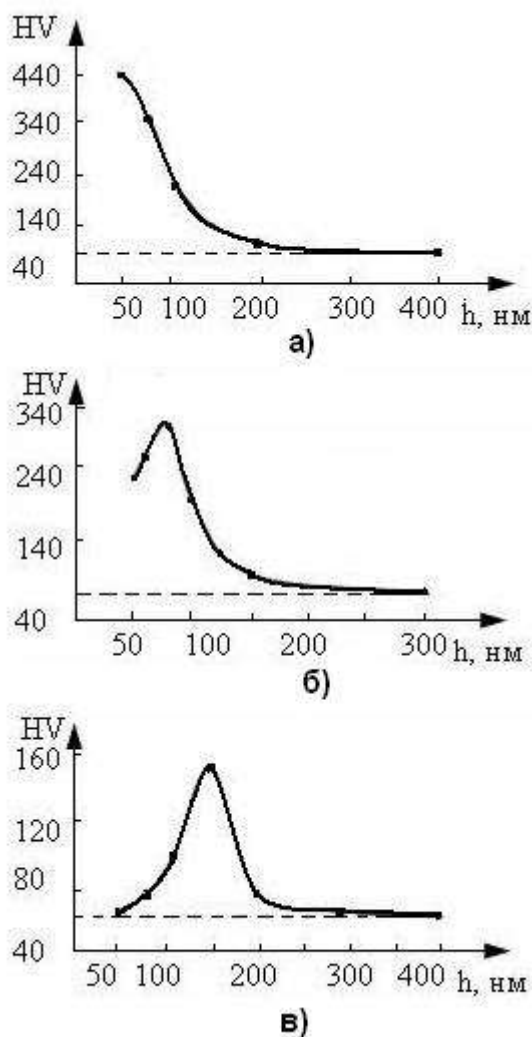


Рис. 7. Твёрдость нанопокровтий в зависимости от их толщины: покрытие - золото; основа - а – вольфрам, б – никель, в – железо

В соответствии с этими различиями, как можно видеть из сравнения рис. 1 и рис. 7, сформировались различные типы границ структур, и, соответственно, зависимостей изменения твёрдости от толщины покрытия.

Изменение структуры покрытия также может быть скорректировано технологическим путём. Этот способ является весьма эффективным. Вероятно, по этой причине в основу клас-

сификации наноструктур предлагается [20] положить способ их получения. При разработке однослойных нанопокровтий с максимально высокой твёрдостью представляется необходимым соблюдать следующие условия. Материал, выбираемый для нанесения покрытия, должен отличаться от материала основы типом кристаллической решётки или, по крайней мере, существенно - её размерами. Он должен обладать как можно более высокой твёрдостью. Последняя может быть в разы повышена технологически, например, путём изменения толщины покрытия с учётом типа границы между основой и покрытием. Тип границы спрогнозировать сложно, но он может быть установлен по характеру изменения твёрдости в зависимости от толщины покрытия. Следует также отметить, что существует предел, ограничивающий возможность получения предельно тонких нанопокровтий. Он, как показано в работе [21]. Обуславливается следующим: покрытие на начальном этапе нанесения не является целостным и состоит из кластеров и островков. Их соотношение может быть различным в зависимости от "толщины" плёнки. Островковые области, полученные, например, при осаждении меди на аморфную подложку (стекло), наблюдались с использованием туннельного микроскопа. Установлено, что плёнки толщиной 13 нм были сплошными. При толщине 5 нм их сплошность нарушалась. Плёнка состояла из отдельных областей материала покрытия с размерами от 25 до 50 нм, чаще всего не соединённых друг с другом.

Полученные результаты позволяют сделать следующий практический вывод. При измерении твёрдости очень тонких наноплёнок низкие её значения могут быть обусловлены несплошностью плёнки.

В настоящее время в качестве износостойких нанопокровтий, повышающих в разы срок службы режущего инструмента, находят применение тугоплавкие высокотвёрдые соединения: карбиды, нитриды, карбонитриды и др. Процесс их нанесения является достаточно технологичным, не требует больших временных затрат и не приводит вследствие низкой температуры подложки к её деформации. Наконец, можно ожидать, что при любом типе границ, как это следует из рис. 1 и достаточно большой (ориентировочно свыше 100 нм) толщине покрытия, его износ, то есть уменьшение толщины покрытия, будет сопровождаться ростом твёрдости. Соответственно, что необычно для традиционных материалов, износостойкость покрытия должна возрастать.

Особый интерес представляют собой однослойные покрытия и плёнки с толщинами микрометровых размеров, но со структурой наноматериалов. Можно выделить несколько видов таких нанопокровтий. Первый вид покрытия [22] получается способом ионно-плазменного распыления C, MoS₂, TiAl в атмосфере азота, сопровождаемого химической реакцией. Полученные покрытия на 70% по объёму состоят из твёрдой фазы TiAlCN и мягкой

составляющей MoS_2 . Последняя, как известно, является твёрдой смазкой. В целом такая структура покрытия обеспечивает высокие антифрикционные свойства и износостойкость.

Второй вид представляет собой сложные многокомпонентные химические соединения на основе титана. В качестве примера можно привести соединение TiBSiN [19, 23]. По своей структуре это покрытие относится к разряду наноструктурированных материалов. Их высокая твёрдость (до 70 ГПа) обеспечивается малым размером наноэлементов (до 5 нм) и, по всей видимости, соответствующим типом границ (рис. 1, а, б), затрудняющим взаимное перемещение наноэлементов. Покрытия предназначены для повышения износостойкости режущего инструмента и качества обрабатываемой поверхности.

Третий вид покрытия отличается от второго тем, что содержит наноэлементы различного химического состава. В этом случае для достижения максимальной твёрдости покрытия можно использовать принцип подбора материалов такой же, как и для однослойного наноплёночного покрытия и подложки. Далее необходимо экспериментально подобрать размер наноэлементов применительно к типу границ. Материалы подобного типа были получены в работе [24]. Они имели размеры наноэлементов в диапазоне 2...5 нм. Твёрдость материала практически достигала твёрдости природного алмаза.

Многослойные покрытия, включающие слои с толщинами наноразмерного уровня, могут составить конкуренцию ранее рассмотренным покрытиям. Их можно изготовить различной толщины путём многократного нанесения нанослоёв. Представляется, что этот процесс более управляем. Многослойные покрытия обычно являются двухкомпонентными, то есть состоящими из двух чередующихся по химическому составу слоёв. Принцип выбора материала слоёв аналогичен рассмотренному ранее для случая получения однослойного нанопокртия. Далее экспериментально подбираются толщины слоёв с тем, чтобы обеспечить высокий уровень свойств.

Способ попеременного нанесения различных слоёв может быть использован и для получения монолитного покрытия вместо многослойного. Для этого напыляемые слои должны быть достаточно тонкими, так чтобы на осаждаемой поверхности образовывались отдельные кластеры и островковые структуры. Многократное и чередующееся нанесение таких не сплошных слоёв в итоге образует покрытие, состоящее из консолидированных наноэлементов различных материалов.

Многослойные покрытия могут обладать высоким уровнем свойств. В качестве примера на рис. 8 [25] приведены значения твёрдости многослойного покрытия в зависимости от суммарной толщины двух нанослоёв. Многослойное покрытие представляет собой чередование слоёв TiN и NbN . Из рисунка следует, что при уменьшении толщины слоёв до 30 нм (каждый слой – 15 нм) твёрдость возрастает. Авторы объясняют это отличием кристалличе-

ских структур материала слоёв. Нитриды титана и ниобия, имея одинаковый тип решёток, значительно различаются периодами: у нитрида титана $a=0,423$ нм, а у нитрида ниобия $a=0,5151$ нм.

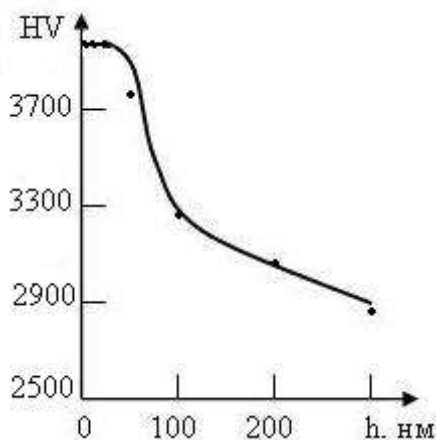


Рис. 8. Зависимость твердости многослойного материала TiN - NbN от толщины слоёв [25]

При толщине слоёв менее 30 нм твердость покрытия практически не меняется. Выводы авторов не противоречат имеющимся представлениям, но вместе с тем требуют некоторого дополнения.

Вероятно, при толщинах слоёв менее 30 нм многослойное покрытие уже не является таковым. Оно представляет собой консолидированный или монолитный материал, состоящий из наноэлементов (островков и кластеров TiN-NbN). С уменьшением толщины "слоёв" покрытия размеры наноэлементов уменьшаются. Соответственно твердость наноэлементов возрастает. Одновременно действует фактор, приводящий к падению твердости. Он проявляется в том, что для мелких наноэлементов, не содержащих дислокаций характерна относительно лёгкая деформация путём их взаимного проскальзывания. Одновременное действие двух факторов и определяет по нашему мнению стабилизацию твердости.

Интересна в этом плане работа [26]. В ней методом рентгенодифракционного анализа исследовалось фазово-структурное состояние многослойных наноплёнок Ti-Al. Плёнки получали магнетронным способом с вариациями толщин от 1,8 до 900 нм. Следует отметить, что выбор в качестве элементов покрытия алюминия и титана отвечает условиям получения высокой твердости. Материалы отличаются как типом кристаллических решёток, так и размерами: Ti_{α} – ГП решётка с периодами $a=0,296$ нм и $c=0,472$ нм; Al – ГЦК решётка с периодом $a=0,4041$ нм. В районе малых толщин слоёв от 7,5 до 1,8 нм авторами обнаружено на рентгенограммах появление дополнительных максимумов. По своему угловому положению они не соответствуют ни чистым металлам, возможным интерметаллидам или материалу подложки – кремнию либо ситаллу. Авторы склоняются к выводу, что это связано с появлением кластеров в матрице с Al. Таким образом, эти результаты в принципе подтверждают

представленные выше объяснения особого структурного состояния многослойных плёнок или покрытий при предельно малых толщинах слоёв

Список литературы

1. Биленко Д.И. Физические основы нанотехнологии – В кн.: Энциклопедия. Современное естествознание. Том 10. Современная технология. – М.: Изд. Дом Магистр – Пресс. 2001 С.12.
2. Быков Ю.А. // Приложение 7. Инженерный журнал – 7/2010 - Справочник. 24 с.
3. Быков Ю.А., Карпухин С.Д. // Наноинженерия. 2011. №1. С.8
4. Андриевский В.И., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н. и др. Новые материалы. – М.: МИСиС. – 2002. – 736 с.
5. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: АСАДЕМА, 2005. – 250 с.
6. Gleiter H. Nanocrystalline materials //Progr. Mater. Sci. 1989. V.33, №4, P.233.
7. Энциклопедия неорганических материалов / Ответствен. редактор Федорченко И.М. Киев: Главная редакция УСЭ. 1977. Том 1. 840 с.
8. Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.Н. Превращения в железе и стали. - М., "Наука", 1977, - 236 с.
9. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1968. – 1172 с.
10. Андоскин В., Кобелев К., Клейнер Л. и др. // Деловая Россия", 2010, № 10, С.34.
11. Справочник по конструкционным материалам / Под редакцией Б.Н. Арзамасова и Т.В. Соловьёвой. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2005. – 640 с.
12. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. – М.: Издательский дом МИСиС, 2008. – 328 с.
13. Крушенко Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // Металлургия Машиностроения. 2011. №1. С.26.
14. Inoue A. Nanocrystal materials // Nanostruct. Mater. 1995. V.6. P.53.
15. Карпов Л.И., Внуков В.И., Волков К.Г. и др. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения нанослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев // Материаловедение. 2004. №1. С.48.

16. Колесников А.Г., Плохих А.И. Конструкционные металлические материалы с субмикро- и наноразмерной структурой // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. Приборостроение. 2010. С.44.
17. Валиев Р.З. Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
18. Лякишев Н.П. Нанокристаллические структуры – новое направление развития конструкционных материалов // Вестник Российской академии наук. 2003. Т.73. № 5. С.422.
19. Панфилов Ю.В. Нанотехнология в инженерной поверхности // Современные технологии. Справочник. Инженерный журнал. 2007. №1. С.14.
20. Суздаев И.П. Нанотехнологии: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
21. Быков Ю.А., Карпухин С.Д., Газукина Е.И. О некоторых особенностях структуры и свойств металлических тонких пленок //МиТОМ. 2000. №6. С.45.
22. 7-th International Conference on Nanostructured Materials // Book of Abstracts. June 20-24, 2004. Weisbadn / Germany. 412 p.
23. Штанский Д.В., Левашов Е.А., Шевейко А.А. // Электронные, ионные и плазменные технологии: Справочник. Инженерный журнал. 2000. №1. С.17.
24. Mysil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol.125. P.322.
25. Пул Ч., Оуэнкс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
26. Базалеева К.О., Крапошин В.С., Цыганков П.А., Насырев А.Н. Структурные изменения в многослойных нанопленках Ti/Al // Материаловедение. 2008. №4. С.35