

Перспективи використання нанокристалічних матеріалів у сучасному виробництві

Нанокристалічними називають матеріали з розмірами кристалів (зерен або часток) менше 100 нм. За комплексом властивостей вони істотно відрізняються від звичайних матеріалів такого ж хімічного складу, навіть якщо структура останніх є дрібнозернистою з розміром зерен у поперечному напрямку не більше 5 – 10 мкм.

Властивості нанокристалічних матеріалів визначаються розмірами окремих зерен, властивостями граничного шару, а також колективною взаємодією основних складових структури з поверхневими шарами частинок. В нанокристалічних матеріалах частка граничного шару швидко зростає при подрібненні зерен від 100 до 4 – 5 нм. Враховуючи, що зерна мають сферичну форму, та вважаючи товщину шару 1 нм (це відповідає 2 – 3-м атомним шарам для більшості металів), отримуємо наступні співвідношення між діаметром зерна та об'ємною часткою поверхневого шару:

Діаметр зерна (частинки), нм	100	50	25	20	10	6	4
Об'ємна частка поверхневого шару, %	6	12	24	30	60	100	150

Таким чином, в нанокристалічних матеріалах, починаючи з діаметру зерен 6 нм, об'єм граничного шару стає більшим за об'єм кристалів.

У компактному виді нанокристалічні матеріали отримують трьома способами:

- 1) переробкою частинок розміром < 100 нм методами порошкової технології;
- 2) кристалізацією аморфних металічних сплавів у контрольованих умовах;
- 3) рекристалізаційним відпалом інтенсивно деформованих металічних сплавів.

Порошки металів, карбідів, нітридів, оксидів та інших керамічних матеріалів отримують фізичними та хімічними методами: випаровуванням матеріалів у інертній або активному газовому середовищі; розмеленням з інтенсивним підводом енергії у зону подрібнення; синтезом порошку з використанням плазми, лазерного нагрівання, термічного розпаду (речовин-попередників), електролізом.

Порошки утворюються в умовах, далеких від рівноваги, тому їх частинки є нерівноважними, в них запасена надлишкова енергія у порівнянні зі звичайним крупнозернистим матеріалом. Значна частка надлишкової енергії порошкових частинок обумовлена, по-перше, внеском поверхневого шару атомів (як вже було відмічено, об'єм поверхневого шару складає десятки процентів об'єму частинок); по-друге, під впливом поверхневого натягу матеріал частинок зазнає стиснення, і кристалічна решітка виявляється пружно викривленою (зокрема, при діаметрі 10 нм та поверхневому натязі 2 Н/м тиск досягає 1 ГПа).

Концентрований потік енергії утворює умови для випаровування графіту з утворенням мерастабільних з'єднань, з розмірами частинок менше 100 нм. Це фулерени – різновиди алотропічної форми вуглецю. Особливістю фулеренів є впорядковане розміщення атомів вуглецю на сферичній поверхні. Фулерени, молекули яких містять 60; 70 та 82 атомів вуглецю, стійкі, їх позначають C_{60} , C_{70} , C_{82} . Молекули фулеренів представляють собою вуглецеву оболонку діаметром ~ 1 нм з порівняно великою внутрішньою порожниною ($\sim 0,7$).

Фулерени розчинні в ароматичних вуглеводнях, приймають участь в ряді хімічних реакцій. Взаємодіючи з металами, вони утворюють з'єднання – фулериди, в яких атом металу розраховується в середині вуглецевої оболонки.

Нанокристалічні порошки мають велику питому поверхню: від 20 – 40 m^2/g при діаметрі частинок 100 нм та до 110 – 120 m^2/g при діаметрі 10 нм; вони легко захвачують домішки, особливо кисень, а також водень.

Велика питома поверхня нанокристалічних порошків утворює труднощі при їх переробці у компактний матеріал. Порошки складно збирати та

транспортувати до місця переробки. Для попередження їх окиснення пропонується, зокрема, оточувати кожен частинку захисною плівкою, яка повинна руйнуватися або видалятися без залишку при нагріванні порошків або пресовок при спіканні. Нанокристалічні порошки погано пресуються. В компактному матеріалі залишкова пористість досягає 10 % (об.), в металічних нанокристалічних матеріалах її вдається скоротити до 3 % (об.), в керамічних матеріалах (в яких порошки пресуються ще гірше) залишкова пористість складає 15 % (об.). Із-за пористості властивості порошкових нанокристалічних матеріалів непостійні. В цей же час отримання та переробка нанокристалічних порошків є найбільш універсальним методом, придатним для утворення нанокристалічної структури в різних матеріалах.

При порівнянні властивостей цих матеріалів з мікрокристалічними аналогами звертає на себе увагу внесок граничних шарів. Так, модулі пружності E та G нанокристалічних матеріалів на 30 % нижче, а твердість при $t < 0,4 - 0,5t_{пл}$ у 2 – 7 разів вище, ніж у відповідних аналогів, твердість яких підпорядковується відомій залежності Холла – Петча:

$$HV = HV_0 + kd^{-1/2}$$

де HV_0 – твердість по Вікерсу монокристалу; k – коефіцієнт; d – діаметр зерна.

Однак при 20 – 25 °С пластичне деформування при вдавлюванні індентору вже супроводжується дифузійним ковзанням, коли розмір зерен стає меншим 10 нм, твердість знижується через збільшення внеску дифузійної рухомості приграничних шарів. Не дивлячись на зниження, твердість нанокристалічних матеріалів з розмірами зерен менше 10 нм в декілька разів перевищує твердість мікрокристалічних аналогів.

Нанокристалічні матеріали відрізняються підвищеною міцністю як у однофазних (мідь, паладій), так і у багатофазних, що отримані кристалізацією аморфних сплавів: межа текучості у 2 – 3 рази, а тимчасовий опір у 1,5 – 8 разів

вище, ніж у відповідних аналогів. Як і для твердості, починаючи з розміру зерен 10 нм і менше, встановлено зниження межі текучості.

Нанокристалічні матеріали мають високі деформівні властивості, так як через відмінність модулів пружності самих зерен та граничних шарів пружні коливання поширюються неоднорідно та істотно розсіюються. У міді з розміром зерен 200 нм рівень фону внутрішнього тертя, що є мірою демпферуючої здібності, у 2 – 3 рази вище, ніж у сірого чавуну, який є хорошим демпфером.

Теплофізичні властивості нанокристалічних та звичайних матеріалів відрізняються впливом масштабного фактору (розміру зерен), а також вмістом та станом граничних шарів. В порошкових сплавах та в деформованих металічних сплавах після рекристалізаційного відпалу стан граничного шару максимально не рівноважний. При 20 – 25 °С з помітною швидкістю та повнотою розвиваються процеси рекристалізації, а отже, змінюються властивості. В порошкових керамічних матеріалах властивості більш стійкі, так як для її зміни потрібен відпал при 300 – 500 °С. Теплоємність нанокристалічних сплавів при низьких температурах у 1,2 – 2 рази вище, ніж у відповідних аналогів, а при 20 – 25 °С декілька вище її через високу теплоємність граничного шару. Нанокристалічні сплави сильніше розширюються при нагріванні через більш інтенсивне (у 2 – 2, 5 разів) розширення граничного шару у порівнянні з зернами. У нанокристалічній міді при розмірі зерен 8 нм коефіцієнт теплового розширення удвічі перевищив його значення у полікристалічній міді.

Питомий електроопір нанокристалічних матеріалів вище, ніж у відповідних аналогів, так як електрони провідності сильніше розсіюються на границях зерен. Так, у нанокристалічних міді, нікелю та заліза з розмірами зерен 100 – 200 нм питомий електроопір при 20 °С зростає відповідно на 15, 35 та 55 %. Зменшення діаметру зерна міді до 7 нм підвищує питомий електроопір у декілька разів.

Ферромагнетизм у нанокристалічних сплавів, які отримують з аморфних сплавів на основі заліза, проявляється незвичайно. Як і слід було очікувати, утворення нанокристалічної структури в сплавах $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ та $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_7\text{Si}_x\text{B}_{15-x}$ супроводжується підвищенням магнітної твердості. Коерцитивна сила від вихідного значення 40 А/м для аморфного стану збільшується у 125 – 700 разів.

У той же час розроблені сплави з аморфно-кристалічною структурою, які мають комплекс властивостей магнітом'якого матеріалу. Сплав $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ є одним з найкращих у цій групі. Після відпалу при 350 – 550 °С протягом 1 год вихідний аморфний сплав набуває двохфазну аморфно-кристалічну структуру – зерна твердого розчину кремнію у залізі з розмірами 10 – 20 нм, оточені аморфною оболонкою. При відпалі кремній концентрується у нанокристалах, а мідь, ніобій та бор – в аморфній фазі, вміст якої складає 20 – 40 % (об.), товщина оболонки біля 1 нм (відповідає декільком атомним шарам). Сплави цього типу мають близьку до нуля магнітострикцію (як суму негативної магнітострикції нанокристалів та позитивної магнітострикції аморфної фази) і таку ж малу константу магнітної кристалографічної анізотропії. Магнітні характеристики залежать перш за все від розміру зерен. При оптимальному розмірі зерна (10 – 20 нм) сплав $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ має $B_s = 1,24$ Тл, $H_c = 0,53$ А/м та $\mu'_n = 10^5$ (при частоті 1 кГц). Інші сплави цієї групи в залежності від вмісту міді та умов відпалу (простий відпал, відпал у повздовжньому або поперечному магнітному полі) мають різну форму петлі гістерезису $B_r / B_s = 0,6 \dots 0,9$.

Нанокристалічні матеріали тільки починають використовувати. Часто підставою застосування матеріалу стає яка-небудь одна властивість. Так, керамічні матеріали, які містять нанокристалічні частинки металу, використовують для поглинання електромагнітного випромінювання в радіодіапазоні довжин хвиль. Суспензії частинок заліза з розмірами від 30 нм до 1 – 2 мкм у змащувальному маслі відновлюють зношені деталі (не перериваючи роботи) двигуна.