

Предлагаем читателю подборку материалов об уже достигнутых результатах и перспективных проектах нанотехнологии.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ — СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК И ПЕРСПЕКТИВЫ

(Статья приводится в сокращении)

Р.А. Андриевский, д.т.н., Институт проблем химической физики РАН

Давно уже было показано, что в ультрадисперсном состоянии, характеризуемом обычно размером структурных элементов (например, порошковых частиц) менее 100 нм могут быть получены самые разнообразные металлы, сплавы, соединения, а также полупроводники, полимеры и т.д. Важным толчком к развитию исследований в области наноструктурных материалов (НМ) явились работы Глейтера и сотрудников, которые в начале 80-х годов впервые сформулировали принципиальные основы НМ и предложили установку, позволяющую совмещать процесс получения ультрадисперсных порошков (УДП) с вакуумным прессованием небольших наноструктурных образцов (диаметром до 10-15 мм и высотой до 0,2-0,5 мм) при высоких давлениях (до 3-5 ГПа) [2, 3]. Это дало возможность, благодаря исключению контакта с окружающей средой, избежать загрязнения и получить широкую гамму объектов для всесторонних физических и физико-химических исследований. Метод Глейтера был взят на вооружение во многих странах, что позволило выявить многие важные особенности нанокристаллической структуры (НС) [4-7]. Впервые в нашей стране отчетливо акцент НМ прозвучал на 1-й Всесоюзной конференции по физикохимии ультрадисперсных систем в 1984 г. [8], а одна из первых отечественных публикаций, посвященная исследованию твердости консолидированного при высоких давлениях и температурах никелевого УДП появилась в 1983 г. [9].

Следует отметить, однако, что фактически проблематика НМ ведет отсчет с исследований в области коллоидной химии, катализа, УДП и тонких пленок [1, 4, 6-8, 10]. К настоящему времени понятие НМ значительно расширилось по содержанию и включает в себя как традиционные консолидированные объекты на основе металлов, сплавов, соединений типа оксидов, интерметаллидов, карбидов, боридов, нитридов и т.п., так и нанополупроводники, нанополимеры, углеродные наноструктуры, нанопористые материалы, нанобиоматериалы, гибридные нанокompозиты, катализаторы и супрамолекулярные материалы. Интерес к развитию этого направления связан, по крайней мере, с тремя обстоятельствами. Во-первых, это обусловлено

стремлением реализовать в нанокристаллическом состоянии высокий уровень физических, механических, химических, биологических и эксплуатационных свойств: в ряде случаев это уже удалось на уровне промышленного и полупромышленного выпуска продукции в самых разнообразных отраслях техники, сельскохозяйственного производства и медицины. Во-вторых, проблематика НМ является ярким примером действительно междисциплинарного направления, в развитие которого активно включились физики, химики, материаловеды, механики, биологи, технологи, специалисты в области наук о земле. И, наконец, в-третьих, эта проблематика выявила немало брешей не только в наших фундаментальных знаниях, но и в технологических приемах (например, представления о природе нанокристаллического состояния или выбор оптимальных методов его реализации и т.д.). Отражением пристального внимания к нанотехнологии является и то, что в США 2001 год был объявлен приоритетным для этого направления со значительным повышением бюджетных ассигнований, причем значительная часть (около 40%) выделяется на фундаментальные исследования. Инвестиции со стороны частного капитала еще более внушительны — примерно в 2 раза больше государственных ассигнований. По немецким данным, общемировой рынок продуктов нанотехнологии в 2000-2001 гг. оценивался в 6—100 миллиардов немецких марок с быстрорастущей тенденцией роста (по крайней мере около 10% в год).

Информация в области НМ весьма обширна, ежегодно уже на протяжении многих лет по этому вопросу проводится до 20-25 международных конференций.

В рамках данной статьи главное внимание сосредоточено на консолидированных материалах, для которых важным требованием является не только НС, то есть размер кристаллитов (зерен, фаз) менее 100 нм, но и отсутствие дефектов типа пор, несплошностей и т.д. Кстати, указанный верхний предел размера структурных составляющих является довольно условным и основывается скорее на соображениях удобства нежели на каких-либо физиче-

ских или химических предпосылках [6, 7]. Но как показывают несложные оценки, начиная с размера $L \sim 100$ нм, доля атомов, расположенных на поверхностях раздела (границах зерен и фаз), составляет уже несколько процентов; при дальнейшем уменьшении L эта доля существенно повышается, включая в себя и так называемые тройные стыки, достигая при $L \sim 2$ нм нескольких десятков процентов [6, 7].

Обратим, прежде всего, внимание на разнообразие методов, которыми могут быть получены консолидированные НМ (табл. 1). Порошковая технология — наиболее универсальный метод, однако в связи с интенсивной рекристаллизацией получения беспористых образцов (изделий) с НС представляет известные трудности и может быть реализовано в большинстве случаев только при использовании высокоэнергетических методов консолидации (например, обработка при высоких давлениях и высоких температурах). Определенные возможности обнаруживают также приемы спекания с контролируемой скоростью нагрева и электроразрядного горячего прессования, однако размер кристаллитов в данном случае обычно не ниже 50-100 нм и реализа-

ция преимуществ НС достигается не всегда. Активно развиваемые методы интенсивной пластической деформации, позволяющие получать массивные беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм находят все большее распространение, однако спектр их применимости все же ограничен деформируемыми объектами с НС на верхнем пределе. Тем не менее многие из этих разработок представляют интерес как в прикладном отношении (например, создание высокопрочного наноструктурного титана для имплантантов, так и в теоретическом плане для

выяснения роли деформационного и наноструктурного упрочнения. Беспористые НМ, в том числе и массивные, могут быть также изготовлены кристаллизацией из аморфного состояния, но естественно, что этот метод распространяется лишь на аморфнокристаллизующиеся объекты. Наконец, технология пленок и покрытий позволяет получать преимущественно беспористые материалы, но толщиной не более нескольких микрометров. Из приведенного краткого сопоставления различных методов получения НМ очевидно, что эти методы как конкурируют друг с другом, так и в значительной части дополняют друг друга, расширяя технологические возможности, что представляется весьма важным. Как отмечалось выше, слабым местом порошковой технологии является возможное наличие остаточных пор, что губительно порой сказывается на прочности и, в особенности, на пластичности НМ. Так, если уменьшенные размера зерна до 10 нм в случае компактированного нанокристаллического железа (относительная плотность 96%) приводит к росту твердости примерно в 4 раза, то прочность при этом снижается, а относительное удлинение практически падает

Таблица 1

Основные методы получения консолидированных НМ

Метод	Технологический вариант	Объект
Порошковая технология	Метод Глейтера (газофазное осаждение и вакуумное компактирование) Обычное прессование и спекание Горячая обработка давлением (горячее прессование, ковка, экструзия и др.) Высокие статические и динамические давления при обычных и высоких температурах	Элементы, сплавы, соединения
Контролируемая кристаллизация из аморфного состояния	Обычные и высокие давления	Аморфные вещества
Интенсивная пластическая деформация	Деформация кручением при высоких давлениях. Равноканальное угловое прессование	Деформируемые металлы и сплавы
Технология пленок и покрытий	Химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Электроосаждение. Золь-гель технология.	Элементы, сплавы, соединения

ция преимуществ НС достигается не всегда. Активно развиваемые методы интенсивной пластической деформации, позволяющие получать массивные беспористые металлы и сплавы с размером зерна около 100 нм находят все большее распространение, однако спектр их применимости все же ограничен деформируемыми объектами с НС на верхнем пределе. Тем не менее многие из этих разработок представляют интерес как в прикладном отношении (например, создание высокопрочного наноструктурного титана для имплантантов, так и в теоретическом плане для

до нуля, что связывается с негативным влиянием трещин и несплошностей. При достижении большей относительной плотности удается повысить не только твердость, но и прочность, что показано во многих работах на примере нанокристаллической меди, но пластичность этих образцов остается весьма низкой [7].

В этом отношении показательны результаты, полученные для высокоплотных образцов меди и никеля (пористость менее 0,5%), изготовленных методом электроосаждения. При высоких показателях



прочности, превосходящих данные для обычных поликристаллических образцов в несколько раз, показатели пластичности НМ с размером зерна 30-100 нм были вполне приемлемыми (удлинение 15-30%). Табл. 2 содержит некоторые характеристики обычного и двух типов нанокристаллического никеля (по данным проспекта канадской фирмы «An Ontario Hydro and NanoMetals Strategic Alliance», выпускающей высокопрочную никелевую ленту в промышленном масштабе). Китайским ученым удалось путем прокатки увеличить длину электроосажденной полоски из нано-Cu (величина зерна 27 нм, относительное удлинение 30%) в 50 раз.

Следует подчеркнуть и то, что значительное повышение прочности никелевых, медных и др. металлических вакуумно-осажденных пленок за счет ультрадисперсной структуры было отмечено во многих советских работах еще в 60-х годах (Л.С. Палатник, Б.Я. Пинес, М.Я. Фукс, А.И. Ильинский и др.).

Возможное применение НМ не исчерпывается, конечно, конструкционными и инструментальными сферами, значительное место занимают и функциональные области. Здесь уместно отметить высокоэффективные магнитомягкие материалы (типа фанмет, наноперм, хитперм) с аморфно-нанокристаллической структурой, получаемые контролируемой кристаллизацией из аморфного состояния, а также магнитотвердые материалы Fe-Nd-B на основе УДП и многослойные металлические пленки (например, сверхрешетки типа Fe/Cr) с колоссальными характеристиками магнитосопротивления. Большое значение имеют также наноксидные сенсоры (на основе SnO₂, TiO₂; и др.), пьезокерамические и пироэлектрические материалы (Pb(Ti, Zr)O₃ и др.), НС которых обеспечивает высокую чувствительность и гибкость в регулировании физико-химическими свойствами. Все большее распространение в турбостроении получают и наноксидные термобарьеры (ZrO₂ с добавками Y₂O₃ и др.), отличающиеся

Таблица 2

Некоторые механические свойства обычного и нанокристаллического никеля

Показатели	Обычный Ni	Нано-Ni (L=100 нм)	Нано-Ni (L=10 нм)
Предел текучести, МПа, (25°C)	103	690	>900
Предел текучести, МПа, (350°C)	—	620	—
Предел прочности, МПа, (25°C)	403	1120	>2000
Предел прочности, МПа, (350°C)	—	760	—
Относительное удлинение, % (25°C)	50	>15	1

Высокие показатели прочности и пластичности реализованы также в случае массивных образцов из многокомпонентных сплавов на основе Zr, Mg, Al, Pd и др., полученных при контролируемой кристаллизации из аморфного состояния.

Для твердости, как сравнительно малочувствительной характеристики по отношению к трещинам, переход в нанокристаллическое состояние сопровождается практически всегда значительным повышением.

Еще одной привлекательной характеристикой НМ является возможность проявления сверхпластичности, что естественно связано с НС и что особенно важно для хрупких материалов. За счет НС температуру проявления сверхпластичности удастся снизить по сравнению с обычными мелкозернистыми материалами примерно на 300-400°C, однако уровень напряжений остается примерно на порядок более высоким, чем в случае промышленных сверхпластичных металлических материалов.

ся низкой теплопроводностью. Весьма обширна также сфера применения различных гибридных наноконструкций типа металл-полимер и др.

Перечень описанных приложений НМ является далеко не полным, оттенены лишь некоторые важнейшие аспекты, но вместе с тем следует подчеркнуть, что НМ по природе своей отнюдь не универсальны, и в связи с усложнением технологии их стоимость выше таковой для стандартных поликристаллических материалов. Поэтому при решении вопроса о применении всегда нужно находить оптимальный компромисс между повышением стоимости и выигрышем в процессе эксплуатации. Так, наноструктурные твердые сплавы благодаря более высоким характеристикам твердости и износостойкости используются преимущественно при изготовлении сверл для автоматических линий, где требования длительного ресурса работы особенно важны. Стоимость нано WC-Co примерно в два раза выше таковой для стандартных твердых сплавов, но

по ресурсу работы выигрыш составляет почти 4 раза. Тем не менее, их применение для обычных операций резания, несмотря на высокие технические характеристики, оказывается не всегда экономически оправданным. Конечно, экономические соображения отступают на второй план, если НМ обладают уникальными характеристиками, недостижимыми при использовании стандартных технологий, как, например, в случае некоторых функциональных НМ (магнитных, сенсорных и др.).

При разработке НМ возникло много новых проблем, относящихся к технологии, аттестации, контролю, компьютерному моделированию и др. Остановимся лишь на термической стабильности и размерных эффектах. Информация об общих закономерностях термической стабильности НС весьма ограничена и исчерпывается лишь некоторыми частными наблюдениями об эволюции структуры и некоторых свойств в процессе нагрева [6, 7]. Известно, например, что нагрев вплоть до 1000°C практически не сказывается на размере зерен и твердости наноструктурных нитридных пленок. Из общих соображений ясно также, что двухфазные НМ могут противостоять рекристаллизации лучше, чем однофазные. Однако особенности образования пограничных сегрегаций, структура и термодинамика самих по себе границ зерен в нанометровом интервале размеров и общие закономерности движения границ зерен и тройных стыков применительно к НМ, получаемых различными методами, нуждаются в дальнейшем детальном изучении, что, конечно, будет способствовать созданию НМ с оптимальными свойствами.

Применительно к НМ можно отметить, по крайней мере, три отличия размерных эффектов по сравнению с обычными поликристаллическими материалами. Во-первых, как отмечалось ранее, уменьшение размеров зерен до наноинтервала сопровождается значительным ростом объемной доли поверхностей раздела, включая тройные стыки. Во-вторых, свойства этих поверхностей раздела могут быть существенно иными по сравнению с таковыми для поликристаллических аналогов. В-третьих, размер кристаллитов в НМ может быть равным или даже меньшим, чем характерная длина для того или иного физического явления (например, длина свободного пробега носителей для электро- и теплопроводности и др.).

Методы получения консолидированных НМ весьма разнообразны и, несмотря на то, что отчасти имеется конкуренция, важно, что они явля-

ются взаимодополняющими, что расширяет возможности технологов и материаловедов. Порошковая технология наиболее универсальна, но не всегда обеспечивает получение беспористых НМ, что может сказываться на характеристиках пластичности и усталостной прочности. Приведены примеры электроосажденных практически беспористых медных и никелевых НМ с высокими прочностными и пластическими свойствами. Некоторые НМ (твердые сплавы, никелевая лента, магнитные сплавы) уже производятся в промышленном масштабе. Проблемы экономики в связи с усложнением технологии всегда должны сопоставляться с эксплуатационным выигрышем, что показано на примере наноструктурных твердых сплавов. Дальнейшему расширению разработок в области НМ с оптимальными характеристиками будет способствовать проведение фундаментальных исследований по выявлению закономерностей термической устойчивости НС и природы размерных эффектов.

Исследования в области НМ широко развиваются во многих странах мира и считаются одними из наиболее приоритетных.

Литература

1. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977, 264с.
2. Gleiter H. Materials with ultrafine grain size. In: Proceedings of Second RISO Int. Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds N.Hansen, T.Leffers and H. Litholt). Roskilde: Denmark, 1981, p.15-21.
3. Birringer R., Herr U., Gleiter H. Japan Inst. Metals, 1986, v.27, p.43-52.
4. Андриевский Р.А. Успехи химии, 1994, т.63. №5, с.431-448.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Mater, 2000, v.48. №1, p. 1-31.
6. Андриевский Р.А., Глезер А.М. ФММ, 1999, т.88, №1. с.50-73.
7. Андриевский Р. А., Глезер А.М. ФММ, 2000, т.89. №1, с.91-112.
8. Физикохимия ультрадисперсных систем, Под ред. И.В. Тананаева. М.: Наука. 1987, 256 с.
9. Яковлев Е.Н., Грязное Г.М., Сербии В.И. и др. Поверхность. Физика, химия, механика, 1983, №4, с.138-141.
10. Андриевский Р.А. Порошковая металлургия (Минск), 1999, №22. с. 119-126.

Ж. «Перспективные материалы», № 6, 2001 г.