

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СВАРКЕ

Оленев П.С., Ларионов А.В.

научный руководитель: канд. техн. наук Зернин Е.А.

Юргинский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет

В настоящее время существует три направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование ультрадисперсных порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна. В первом варианте переход материала из аморфного в микрокристаллическое и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем и теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса.

Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких и т. д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического. Второе направление, связанное с компактированием УДП, развивается по нескольким вариантам. В первом случае используется метод испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия

При испарении и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют обычно частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...0,3 мм с плотностью 70...95% от теоретической плотности соответствующего материала (до 95% для нанометаллов и до 85% для нанокерамики).

Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Следует подчеркнуть, что создание из порошков плотных, близких к 100% теоретической плотности наноматериалов – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают результатов.

Другой способ связан с компактированием порошков, полученных способами механического измельчения и механического легирования. Однако здесь также имеются проблемы компактирования получаемых нанопорошков и изготовления объемных наноструктурных образцов и заготовок с высокой плотностью.

Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием. В данном случае давление прессования снижается в десятки раз по сравнению с холодным прессованием. Температура горячего прессования в зависимости от природы спекаемого материала находится в пределах 50...90% от температуры плавления основного компонента. Однако повышение температуры компактирования приводит к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация

нанопорошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости. Более того, проблемами остаются загрязнения образцов при подготовке порошков и особенно увеличение их геометрических размеров.

В этой связи большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД), т. е. большими деформациями в условиях высоких приложенных давлений. В основе методов ИПД лежит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций. При разработке этих методов существует несколько требований для получения объемных наноматериалов.

Во-первых, важность формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, имеющих большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае качественно изменяются свойства материалов.

Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование.

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур - это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта - гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности - могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах. Так, в зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические. Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы — многостадийные и включают некий набор из вышепоименованных процессов и реакций. Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей.

Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие. Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получают высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм. Нанопорошки сложного состава получают методом осаждения [4]. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава. Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов. Таким

способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10...30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов — обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. УДП металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы пар - жидкость - твердое тело или пар - твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве.