

УДК 669(1+01+04+046.5+018.8+045.5+046.52)+669...8

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ.

ЧАСТЬ 2. ПОРОШКОВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)
Алымов М.И.^{3,4}, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, директор ИСМАН

¹ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

⁴ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

(142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8)

Аннотация. Представлен обзор результатов исследований способов получения нанопорошков и консолидированных порошковых наноматериалов. Проанализированы особенности различных способов получения нанопорошков, приведены свойства нанопорошков. Рассмотрены методы консолидации нанопорошков прессованием, спеканием и спеканием под давлением. Приведены свойства консолидированных порошковых наноматериалов и рассмотрены перспективные области их применения в качестве конструкционных, функциональных и высокоэнергетических материалов.

Ключевые слова: порошковая металлургия, нанопорошки, дисперсность, производительность, консолидация, прочность, плотность, применение.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-306-313

Для получения объемных нанокристаллических материалов используют различные методы: консолидация нанопорошков, термическая и термомеханическая обработки сплавов, диспергирование структуры методом интенсивной пластической деформации, объемное модифицирование расплавов, нанокристаллизация аморфных сплавов, наноструктурирование поверхностных слоев и покрытий. Свойства объемных нанокристаллических материалов, т. е. объемных твердых тел с нанокристаллической структурой, значительно отличаются от свойств поликристаллических материалов с размером зерен более 1 мкм и монокристаллов.

Методы синтеза нанопорошков

Для получения объемных наноматериалов используют как нанопорошки (НП) с размером частиц менее 100 нм, так и наноструктурные порошки, размер частиц которых может быть больше 100 нм, но они имеют сложную структуру, состоящую из зерен нанометрового размера, а также аморфные порошки, которые управляемо кристаллизуются в процессе консолидации.

Свойства НП с размером частиц от 1 до 100 нм во многом определяются физико-химическими условия-

ми их синтеза [1]. Расширение областей применения НП требует изучения и развития методов их получения. К настоящему времени разработаны различные способы получения НП, которые будут рассмотрены ниже.

Общим принципом получения НП различными методами является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста. Технические и конструкционные решения по созданию необходимых для этого условий могут быть различными. Гистограммы распределения частиц по размерам, их структура и свойства в значительной степени определяются условиями формирования частиц и, следовательно, зависят от методов их получения. Основные требования к методам получения НП заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, узком распределении частиц по размерам, воспроизводимом получении порошков контролируемой дисперсности, химического и фазового состава.

Одни методы применимы для получения металлических порошков, другие более пригодны для получения оксидных порошков, третьи – для карбидных порошков. Одни методы малопродуктивны и при-

меняются в основном в лабораторных условиях для получения небольших количеств порошков, другие высокопроизводительны и применяются в промышленности. Одни методы применимы для тугоплавких соединений, другие – для легкоплавких материалов.

За последнее время накоплен большой опыт в разработке методов синтеза НП. В случае необходимости получения НП какого-то соединения можно выбрать наиболее подходящий из них.

Наряду с разработкой методов синтеза НП с узким распределением наночастиц по размерам, совершенствуются приемы разделения полученных наночастиц на достаточно монодисперсные фракции. Для этих целей используют контролируемое осаждение частиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами, с последующим центрифугированием (первой осаждается наиболее крупная фракция).

На поверхности наночастицы имеются продукты ее взаимодействия с окружающей внешней средой, которые могут существенно влиять на свойства наночастицы. Поэтому методы получения НП неразрывно связаны со способами стабилизации (пассивации) наночастиц – в матрицах, капсулированием и др.

На производительность метода влияет конструкция и масштаб установки (лабораторная или промышленная). Подробное описание методов синтеза НП можно найти во многих монографиях и обзорах [2]. В работе [3] приведены результаты сравнения методов получения НП по производительности и качеству порошка. Качество порошка определяется его дисперсностью, наличием примесей и агломератов. Производительность метода, г/ч, это масса порошка, которую можно произвести на одной установке за 1 ч. На рисунке представлено соотношение между средним размером частиц и производительностью для различных способов синтеза нанопорошков.

Производительность методов получения НП уменьшается с увеличением требований к дисперсности порошка (малый средний размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, низкое содержание примесей). Из способов, получивших промышленное применение, наибольшую производительность имеют методы синтеза оксидов. Методы получения металлических порошков менее производительны.

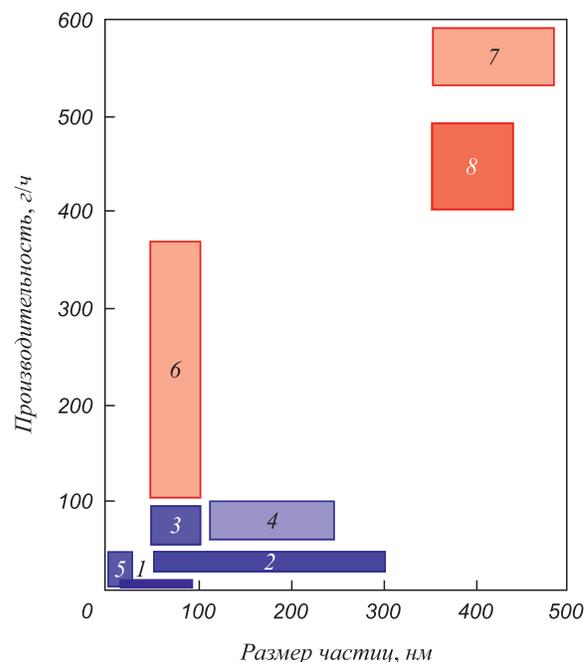
В первой части обзора [4] уже было сказано о перспективных способах получения нанопорошков. Однако следует отметить перспективный метод СВС, разработанный в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН).

В ИСМАН разработана СВС-технология синтеза порошков нитрида алюминия, которая позволяет получать порошки в широком диапазоне дисперсности. СВС-порошки нитрида алюминия успешно применяются для производства теплопроводящей диэлектрической керамики, теплопроводящих клеев и композитов. Благодаря высокой чистоте СВС-нитрида

алюминия по содержанию углерода, он используется для получения радиоактивного изотопа углерода C^{14} . При спекании порошка нитрида алюминия марки СВС-И получена керамика с теплопроводностью до 200 Вт/м·К. Разработана СВС-технология производства композиционного порошка на основе альфа модификации нитрида кремния, который включает в себя спекающую добавку – оксид магния. Разработанный композиционный порошок предназначен для получения конструкционной керамики, работающей в экстремальных условиях высоких температур и механических нагрузок. Керамика из композиционного СВС порошка Si_3N_4-MgO , полученная методом горячего прессования, имеет прочность на изгиб до 900 МПа и микротвердость до 18 ГПа [5 – 9].

Консолидация нанопорошков

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используют методы прессования при комнатной температуре с последующим спеканием или спекание под давлением.



Соотношение между средним размером частиц и производительностью для различных методов синтеза нанопорошков:

1 – метод испарения и конденсации; 2 – левитационно-струйный метод; 3, 6 – электрический взрыв проволоки; 4, 8 – плазмохимический метод; 5 – химико-металлургический метод; 7 – самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Металлы (1 – 5), соединения металлов (оксиды, карбиды, нитриды) (6 – 8)

Relation between average particle size and productivity rate of corresponding technologies:

1 – vaporization-condensation technique, 2 – flowing gas evaporation technique, 3 and 6 – electrical explosion of wires, 4 and 9 – plasma chemical method, 5 – chemical metallurgical method, 7 – self-propagating high-temperature synthesis. Metals (1 – 5), compounds: oxides, carbides, nitrides (6 – 8)

Прессование нанопорошков

Закономерности консолидации порошков с размером частиц более 1 мкм достаточно полно исследованы, но эти процессы имеют свои особенности. Среди основных проблем при консолидации нанопорошков можно выделить их высокую активность (например пирофорность металлических порошков), значительный рост зерен при спекании, агломерацию нанопорошков, наличие примесей, повышенную адгезию частиц, трудности при изготовлении длинномерных заготовок. Целью прессования является формирование высокоплотной и однородной по плотности заготовки, поскольку неоднородность плотности прессовки приводит к появлению дефектов в спеченном образце (в конечном изделии).

Результаты экспериментальных исследований показали, что нанопорошки уплотняются значительно труднее, чем порошки с размером частиц около микрона и более. Особенно резко давление прессования возрастает при размерах частиц менее 100 нм [2]. На диаграммах холодного прессования нанопорошков можно выделить стадии интенсивного и слабого уплотнения. На первой стадии происходит проскальзывание и перегруппировка частиц, а на второй – упругое сжатие частиц в местах контакта, пластическая деформация пластичных и разрушение хрупких частиц. Межчастичное (адгезионное) трение, а также трение частиц с матрицей оказывают значительное влияние на уплотнение нанопорошков при холодном прессовании. Вследствие значительного трения, скольжение и перегруппировка наночастиц затруднены, поэтому нанопорошки более склонны к образованию дефектов при прессовании, чем обычные порошки. Кроме того, наночастицы не содержат дислокаций, что затрудняет их пластическую деформацию, поэтому уменьшение размера частиц приводит к снижению плотности компактов при одинаковом давлении прессования. Вклад пластической деформации в уплотнение нанопорошков незначителен.

Прессовки с низкой плотностью не имеют достаточную прочность для технологической манипуляции с ними. Приложение высоких давлений приводит к появлению трещин расслаивания при дальнейшей обработке. Поэтому для получения прессовок с однородной плотностью необходимо определять оптимальные режимы прессования.

Спекание нанопорошков без давления

При спекании происходит увеличение плотности пористого тела, обусловленное переносом вещества в область контакта частиц. Кроме таких механизмов спекания, как вязкое течение, зернограничная диффузия от границы раздела между частицами, объемная диффузия от границы раздела между частицами, поверхностная диффузия от поверхности частиц, объемная диффузия от поверхности частиц, перенос вещества через газовую (или жидкую) фазу, для наночастиц были предло-

жены и другие механизмы: поворот зерен и межчастичное проскальзывание [10].

При спекании происходит увеличение площади контакта между частицами и (при уплотнении) сближение их центров. Уплотнение прессовки эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. В такой постановке задача об определении кинетики спекания аналогична задаче о кинетике фазовых превращений. Был развит кинетический подход к анализу стадий и механизмов спекания нанопорошков. На основании исследований кинетики спекания нанопорошков показано, что этот процесс является многостадийным. Для спекания металлических нанопорошков в водороде можно выделить три стадии процесса спекания, характеризующиеся различными значениями энергии активации спекания Q и степенного фактора n . Первая стадия определяется механизмом вязкого течения, вторая стадия – поверхностной самодиффузией, третья стадия – зернограничной самодиффузией [2].

Спекание нанопорошков под давлением

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН было отработано несколько технологий спекания нанопорошков под давлением, позволяющих получать объемные наноматериалы:

- осадка – спекание под давлением при повышенной температуре после восстановления металлических нанопорошков без контакта с воздухом;
- метод газовой экструзии, позволяющий получать длинномерные заготовки;
- горячее изостатическое прессование (ГИП).

Спекание под давлением позволяет получать беспористый материал при меньших температурах, чем спекание без давления [2]. Спекание нанопорошков под давлением приводит к интенсивному уплотнению при меньшем росте зерен, по сравнению со спеканием без давления. Повышение давления при горячем прессовании приводит к снижению температуры процесса и тем самым позволяет затормозить процесс рекристаллизации, что способствует сохранению наноструктуры. Поэтому спекание под давлением прессовок из нанопорошков дает возможность не только уплотнять прессовки до практически беспористого состояния, но и сохранить наноструктуру материалов. Гидростатическая составляющая приложенного давления приводит к уплотнению за счет пластической деформации (ползучести) и интенсификации диффузионных механизмов спекания. Сдвиговая (тангенциальная) составляющая приложенного давления приводит к перегруппировке частиц и схлопыванию пор. Перегруппировка частиц и деформация пор приводят к росту числа контактов между частицами. Сдвиговая компонента напряжений минимальна для ГИП и возрастает для квазиизостатического одноосного прессования в пресс-формах (горячее прессование), далее возрастает для одноосного прессования без пресс-форм

(осадка) и, наконец, – для экструзии [2]. Сдвиговые напряжения приводят к механическому разрушению оксидных слоев на поверхности частиц, что улучшает связь между частицами.

Прессование нанопорошков при повышенной температуре характеризуется уменьшением адсорбированных на поверхности частиц соединений (происходит очистка поверхности частиц, восстановление оксидов на их поверхности), что позволяет активизировать сцепление между частицами. Выбор температуры спекания ниже температуры рекристаллизации позволяет предотвратить рост зерен. Механизмом, определяющим уплотнение металлических нанопорошков (никеля, железа, меди, кобальта), является ползучесть, контролируемая зернограничной диффузией [11].

Для получения длинномерных цилиндрических заготовок разработана технология газовой экструзии. Метод газовой экструзии отличается от других методов обработки давлением тем, что обрабатываемый материал подвергается интенсивной пластической деформации выдавливанием (экструзии) в условиях высокого гидростатического давления инертного газа. В этом методе применяется локальный нагрев обрабатываемой заготовки в зоне очага деформации. При локальном нагреве обрабатываемый материал находится в зоне нагрева минимально необходимое время, что важно при консолидации нанопорошков, поскольку необходимо затормозить рост зерен. В результате обработки методом газовой экструзии материал приобретает форму тонкого стержня длиной до 1 м с точными размерами и гладкой поверхностью.

Из нанопорошков методом гидростатического прессования в эластичных оболочках изготавливали прессовки (с плотностью около 60 %), которые затем спекали (до плотности 90 %) и подвергали экструзии (уменьшение диаметра от 8 до 2 мм, со степенью деформации 90 %) до относительной плотности, близкой к теоретической плотности материала (99 %). Давление газа при экструзии держали в пределах 220 – 420 МПа. Никелевые образцы при этом деформировались при температурах 900 – 1000 °С со скоростями экструзии 0,4 – 0,5 мм/с, а железные образцы деформировались при температурах 700 – 800 °С со скоростями 3,0 – 3,5 мм/с [12, 13].

В работе [14] методом холодного изостатического прессования нанопорошка меди со средним размером частиц 50 нм при давлении 400 МПа получили заготовки с относительной плотностью 70 %, которые затем спекали при температуре 240 °С в водороде до относительной плотности 90 %. Окончательное уплотнение заготовки проводили методом гидростатической дифференциальной экструзии в капсуле при комнатой температуре и перепаде давления 400 МПа. Прямая экструзия (при атмосферном давлении после фильеры) приводила к разрушению образца внутри капсулы. Были получены образцы длиной 50 мм и диаметром

5 мм с относительной плотностью 99 ± 1 % и размером зерен 140 – 150 нм.

Метод СВС позволяет получать длинномерные изделия с наноразмерной структурой из композиционных керамических материалов, содержащих износостойкую составляющую (TiC, TiB₂) и оксидную эвтектику (Al₂O₃–ZrO₂) [14, 15].

Свойства консолидированных наноматериалов

В статье А. Гриффитса 1920 г. [16] впервые предсказана возможность значительно увеличить прочность за счет уменьшения размера зерна: «Можно поднять точку предела текучести материала путем его «измельчения», пока не будет достигнута теоретическая прочность». За прошедшие годы были проведены экспериментальные исследования механических свойств полученных наноматериалов при различных статических и циклических условиях нагружения: растяжение, сжатие, микротвердость [17 – 19]. Причем следует отметить, что испытания были проведены на образцах с гостированными размерами, а не на микрообразцах, что важно для сравнения со свойствами крупнозернистых аналогов.

Механические свойства наноматериалов выше, чем свойства крупнозернистых аналогов: возрастают предел текучести, предел прочности, ударная вязкость при сохранении пластичности на достаточно высоком уровне. Например, для никеля прочность возрастает в 1,5 – 2,0 раза при сохранении пластичности на достаточно высоком уровне 15 – 20 %. Результаты данной работы подтверждаются результатами исследований наноматериалов, полученных другими методами. Однако термическая стабильность свойств порошковых наноматериалов выше, чем термическая стабильность свойств аналогичных наноматериалов, полученных другими способами [20].

Результаты работы определили перспективные области применения консолидированных наноматериалов:

- повышение твердости в 5 – 7 раз используется при создании твердых сплавов, например на основе карбида вольфрама [21, 22] и других композиционных материалов [23];
- повышение прочности в 1,5 – 2,0 раза позволяет использовать наноматериалы в качестве конструкционных материалов, например, в медицине [24, 25];
- формуемость нанокерамики на уровне титановых сплавов позволяет изготавливать из керамических нанопорошков изделия сложной формы [25, 26];
- функциональные применения наноматериалов – износостойкие нанокристаллические покрытия, оптически прозрачная керамика, фильтры [27], катализаторы [28], электроды для нанесения покрытий [29].

В настоящее время ведутся масштабные исследования по созданию новых типов высокоплотных энергетических материалов [30, 31]. При этом наибольшее внимание уделяется различным типам механохимически активных (реакционноспособных) композиционных материалов, называемых в США реактивными материалами (ReactiveMaterial – RM), в особенности высокоплотным РМ (High-DensityRM).

Основной способ получения композитов – перемешивание полимерного порошка с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для политетрафторэтилена (ПТФЭ) характерна высокая вязкость расплава, то добиться хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию наполнителей таким способом сложно. Другой подход получения композитов с участием фторполимерных порошков состоит в механоактивационной обработке смеси полимерного порошка и металлического порошка в планетарных мельницах, позволивший получить металлические частицы, капсулированные фторполимерной оболочкой [32]. По сложившейся зарубежной терминологии, реактивные материалы – это композиция двух и более твердых веществ, в которой при высокоскоростном воздействии может быть инициирована экзотермическая химическая реакция. Другими видами активно изучаемых реактивных материалов являются: термитные смеси типа «металл – оксид металла» (нотермиты); интерметаллические соединения, СВС-реакции в которых протекают с образованием алюминидов, боридов и карбидов; метастабильные межмолекулярные композиты, матричные материалы и гидриды, в том числе производимые с использованием нанотехнологий. Их основные преимущества – это большая запасенная энергия (в единице массы и/или объема) и более рациональное использование энергии, чем в случае применения обычных энергетических материалов. В отличие от классических подходов к использованию энергетических материалов, основанных на установившихся режимах реакции, например в форме детонации или послойного горения, концепция реактивных материалов принципиально подразумевает связь скорости и типа реакции с условиями удара. При этом эффект действия реактивных материалов может меняться в широком диапазоне [33 – 41].

Перспективным направлением использования углеродсодержащих наноразмерных наполнителей является разработка высоконаполненных 3D-армированных гибридных нанокомпозитов на их основе, что позволит существенно улучшить физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов и придать им необходимые функциональные свойства, необходимые для конструкционных авиационных материалов [42].

Разработка и внедрение конструкционных и функциональных наноматериалов позволит снизить материалоемкости и энергоемкости производства, по-

высить надежность, долговечность эксплуатационные параметры и потребительские свойства оборудования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы нанотехнологии / Н.Т. Кузнецов, В.М. Новоторцев, В.А. Жабрев, В.И. Марголин В.И. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 397 с.
2. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007. – 169 с.
3. Алымов М.И., Шустов В.С., Устюхин А.С., Евстратов Е.В. Соотношение между качеством нанопорошков и производительностью методов их получения // Композиты и наноструктуры. 2012. № 3. С. 5 – 9.
4. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина В.М. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // Изв. вуз. Черная Металлургия. 2016. № 1. С. 11 – 22.
5. Закожевский В.В., Боровинская И.П. Синтез субмикронных частиц AlN в режиме горения // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 1 – 6.
6. Чевыкалова Л.А., Келина И.Ю., Михальчик И.Л. и др. Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС // Новые огнеупоры. 2014. № 10. С. 31 – 36.
7. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Semenova V.N., Chemagina E.A. Aluminum oxynitride by SHS in chemical furnace // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2015. Vol. 24. No. 3. P. 142 – 147.
8. Боровинская И.П., Барина Т.В., Игнат'ева Т.И. СВС ультратонких порошков СВС Si₃N₄. Влияние добавок неорганических и органических соединений на микроструктуру, морфологию и фазовый состав продуктов // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 9 – 10. С. 74 – 83.
9. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Aruna S.T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // Advanced Powder Technology. 2015. No. 26(3). P. 954 – 976.
10. Nanostructured materials: processing, properties and potential applications / Edited by Carl C. Koch. USA, Noyes Publications, 2002. – 612 p.
11. Hayashi K., Eto H. Pressure-Sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain size and hardness of the compacts // J. Japan Inst. Metals. 1989. Vol. 53. No. 2. P. 221 – 226.
12. Бербенцев В.Д., Алымов М.И., Бедов С.С. Консолидация нанопорошков методом газовой экструзии // Российские нанотехнологии. 2007. № 7 – 8. С. 116 – 120.
13. Ваганов В.Е., Аборкин А.В., Алымов М.И., Бербенцев В.Д. Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной газовой экструзии для получения прутков тонкого сечения труднодеформируемых сплавов, в том числе в наноструктурированном состоянии. Металлы. 2015. № 5. С. 67 – 74.
14. Langlois C., Hytch M.J., Langlois P. etc. Synthesis and microstructure of bulk nanocrystalline copper // Metallurgical and Materials Transactions A. 2005. Vol. 36A. P. 3451 – 3460.
15. Бажин П.М., Столин А.М., Алымов М.И., Чижиков А.П. Особенности получения длинномерных изделий из керамического материала с наноразмерной структурой методом СВС-экструзии // Перспективные материалы. 2014. № 11. С. 73 – 80.
16. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1921. A221. P.163 – 198.
17. Lashmore D.S., Jesser W.A., Schladitz D.M. etc. Microstructural investigation of polycrystalline iron whiskers // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 478 – 481.
18. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. – М.: ЭЛИЗ, 2007. – 148 с.

19. Солнцев К.А. ИМЕТ РАН: развитие работ в области наноматериалов и нанотехнологий // Нанотехнологии. Экология. Производство. 2010. № 4. С. 4 – 6.
20. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in extreme environments. Fundamentals and applications // Springer Series in Materials Science. 2016. Vol. 230.
21. Цветков Ю.В., Самохин А.В., Николаев А.В. Плазменные процессы в металлургии и обработке материалов. – В кн.: Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН – 75 лет: Сб. науч. тр. / Под ред. К.А. Солнцева. – М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 512 – 528.
22. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I. etc. Cemented carbides from WC powders obtained by the SHS method // Materials Letters. 2015. Vol. 158. No. 1. P. 329 – 332.
23. Щербakov В.А., Грядунев А.Н., Сачкова Н.В., Самохин А.В. СВС-компактирование керамических композитов на основе боридов титана и хрома // Письма о материалах. 2015. Т. 5. Вып. 1. С. 20 – 23.
24. Алымов М.И., Евстратов Е.В., Анкудинов А.Б. и др. Получение, структура и свойства пористых материалов на основе титана // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 12. С. 70 – 75.
25. Алымов М.И., Бакунова Н.В., Баринов С.М. и др. Особенности уплотнения при прессовании нанопорошков гидроксиапатита // Российские нанотехнологии. 2011. № 5 – 6. С. 50 – 52.
26. Mukasyan A. S., Lin Ya-Cheng, Rogachev A. S., Moskovskikh D.O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements // Journal of the American ceramic society. 2013. Vol. 96. Issue 1. P. 111 – 117.
27. Kurchatov I.M., Lagutsov N.I., Uvarov V.I., Kurchatova O.V. Asymmetric gas transport: composite porous ceramic membranes // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10. No. 20. P. 40939 – 40945.
28. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. Geometrical principles of the self-assembly of nanoparticles // Glass physics & Chemistry. 2008. Vol. 34. No. 1. P. 8 – 15.
29. Зайцев А.А., Сентюрина Ж.А., Погожев Ю.С. и др. Получение литых электродов из наномодифицированного высокобористого сплава на основе алюминиды никеля для изготовления сферических гранул методом центробежного распыления // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2015. № 4. С. 15 – 24.
30. Ударно-волновой синтез в твердых смесях / С.А. Зелепугин, А.Ю. Долгобородов, О.В. Иванова, А.С. Зелепугин. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2012. – 230 с.
31. Имховик Н.А., Селиванов В.В., Симонов А.К. и др. Об исследованиях по разработке за рубежом новых высокоплотных реактивных материалов («High-Density Reactive Materials») и их применению в боеприпасах повышенного могущества действия // Вооружение и экономика. 2014. № 1 (26). С. 53 – 63.
32. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / Под ред. акад. В.М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, 2009. – 192 с.
33. Advanced Energetic Materials. Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies. National Research Council. 2004.
34. Ames R.G. A standardized evaluation technique for reactive warhead fragments // 23-rd International Symposium on Ballistics. – Tarragona, Spain. 16 – 20 April, 2007.
35. Wang Haifu, Liu Zongwei, Wang Hui, Yu Weiming. Impact initiated characteristics of reactive material fragments // Proceedings of the 2007 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. – Xi'an, Shaanxi, China. October 23 – 26, 2007.
36. Rosencrantz S.D. Characterization and modeling methodology of polytetrafluoroethylene based reactive materials for the development of parametric models. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Engineering, B.S., University of Washington, 1998. Wright State University, 2007.
37. Mr. Steven Nicolich Chief, Presented by: Dr. Rao Surapaneni, Energetic materials to meet warfighter requirements: An overview of selected US Army RDECOM-ARDEC Energetic Materials Programs // Proceedings of the 42nd Annual Armament Systems: Gun and Missile Systems Conference, 2007.
38. Daniels A., Baker E., Ng K. A unitary demolition warhead // Mines, demolition and non-lethal weapons conference, 2003.
39. Gotzmer C., Amato B., Kim S. Applications overview of reactive materials // National Capital Region Energetics Symposium, La Plata, MD, April 27 – 28, 2009.
40. Zhang F., Donahue L., Wilson W.H. The Effect of charge reactive structural metal cases on air blast. 14th IDS, 2010.
41. Bless S., Russell R., Pantoya M. Advanced energetic materials for agent defeat: Impact-driven reactions in biocidal reactive materials for WMD applications. Annual Progress Report -HDTRA1-08-1-0013, 2009.
42. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3 – 4. С. 24 – 42.

Поступила 9 марта 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. NO. 5, pp. 306–313.

FUNDAMENTAL INVESTIGATIONS AS THE BASIS OF CREATION OF NEW MATERIALS AND TECHNOLOGIES IN METALLURGY. PART 2. POWDER NANOMATERIALS

L.I. Leont'ev^{1,2,3}, M.I. Alymov^{3,4}

¹Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

²National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Moscow Region, Russia

Abstract. The paper presents a review of the investigation results in the field of nanopowder and consolidated powder nanomaterials. The features of the various powder fabrication methods are described and

analyzed, as well as the produced nanopowders properties. The different methods of nanopowder consolidation (consolidation, sintering, sintering under pressure) are considered. The properties of such consolidated nanomaterials are listed and some perspective directions of their usage (as the engineering, functional and high-energetic materials) are pointed out.

Keywords: powder metallurgy, nanopowders, dispersivity, productivity, consolidation, strength, density, application.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-5-306-313

REFERENCES

1. Kuznetsov N.T., Novotortsev V.M., Zhabrev V.A., Margolin V.I. *Osnovy nanotekhnologii* [Basics of nanotechnology]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2014, 397 p. (In Russ.).

2. Alymov M.I. *Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskih materialov* [Powder metallurgy of nanocrystalline materials]. Moscow: Nauka, 2007, 169 p. (In Russ.).
3. Alymov M.I., Shustov V.S., Ustyukhin A.S., Evstratov E.V. Correlation between the quality of nanopowders and productivity rate for fabrication technology of them. *Kompozity i nanostruktury*. 2012, no. 3, pp. 5–9. (In Russ.).
4. Leont'ev L.I., Grigorovich K.V., Kostina V.M. Fundamental investigations as the basis of creation of new materials and technologies in metallurgy. Part 1. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 1, pp. 11–22. (In Russ.).
5. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Combustion Synthesis of Submicron AlN Particles. *Inorganic Materials*. 2015, vol. 51, pp. 566–571.
6. Chevykalova L.A., Kelina I.Yu., Mikhali'chik I.L., Plyasunkova L.A., Arakcheev A.V., Zakorzhevskii V.V., Loryan V.E. Ceramic material on the base of domestic silicon nitride composite powders obtained by self-propagating high-temperature suspension (SHS) method. *Novye ognepuory*. 2014, no. 10, pp. 31–36. (In Russ.).
7. Borovinskaya I.P., Ignat'eva T.I., Semenova V.N., E. A. Chema-gina E.A. Aluminum oxynitride by SHS in chemical furnace. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2015, vol. 24, no. 3, pp. 142–147.
8. Borovinskaya I.P., Barinova T.V., Ignat'eva T.I. SHS of ultrafine and nanosized Si₃N₄ powders. Influence of inorganic and organic additives on product microstructure, morphology and phase composition. *Nanotechnologies in Russia*. 2015, vol. 10, Issue 9, pp. 763–776.
9. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Aruna S.T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*. 2015, vol. 26, Issue 3, pp. 954–976.
10. *Nanostructured materials: processing, properties and potential applications*. Koch Carl C. ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 2002, 612 p.
11. Hayashi K., Eto H. Pressure-Sintering of iron, cobalt, nickel and copper ultrafine powders and the crystal grain size and hardness of the compacts. *J. Japan Inst. Metals*. 1989, vol. 53, no. 2, pp. 221–226.
12. Berbentsev V.D., Alymov M.I., Bedov S.S. Nanopowder consolidation by gas extrusion method. *Rossiiskie nanotekhnologii*. 2007, no. 7–8, pp. 116–120. (In Russ.).
13. Vaganov V.E., Aborkin A.V., Alymov M.I., Berbentsev V.D. State of the Art and the Prospects of High-Temperature Gas Extrusion to Produce Thin-section Rods Made of Hard-to-Deform, Including Nanostructured, Alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 9, pp. 732–738.
14. Langlois C., Hytch M.J., Langlois P., Lartigue-Korinek S., and Champion Y. Synthesis and microstructure of bulk nanocrystalline copper. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005, vol. 36A, pp. 3451–3460.
15. Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I., Chizhikov A.P. Peculiarities of the production of elongated items from a ceramic material with nanoscale structure by the SHS extrusion method. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015, vol. 6, no. 2, pp. 187–192.
16. Griffith A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*. 1921, A221, pp. 163–198.
17. Lashmore D.S., Jesser W.A., Schladitz D.M., Schladitz H.J., Wilsdorf H.G.F. Microstructural investigation of polycrystalline iron whiskers. *J. Appl. Phys.* 1977, vol. 48, pp. 478–481.
18. Lyakishev N.P., Alymov M.I. *Poluchenie i fiziko-mekhanicheskoe svoystva ob'emnykh nanokristallicheskih materialov* [Production and physic-mechanical properties of bulk nanocrystalline materials]. Moscow: ELIZ. 2007, 148 p. (In Russ.).
19. Solntsev K.A. IMET of RAS: investigations in nanomaterials and nanotechnologies. *Nanotechnologies. Ecology. Production*. 2010, no. 4, pp. 4–6.
20. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. *Nanomaterials in extreme environments. Fundamentals and applications*. Springer Series in Materials Science, 2016, vol. 230.
21. Tsvetkov Yu.V., Samokhin A.V., Nikolaev A.V. Plasma processes in metallurgy and material treatment. In: *Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN – 75 let. Sb. nauchnykh trudov* [Institute metallurgy and material science A.A. Baikov RAS – 75 years. Proc.]. Solntsev K.A. ed. Moscow: Interkontakt Nauka, 2013, 792, pp. 512–528. (In Russ.).
22. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I., Levashov E.A., Borovinskaya I.P., Ries B. Cemented carbides from WC powders obtained by the SHS method. *Materials Letters*. 2015, vol. 158, no. 1, pp. 329–332.
23. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Sachkova N.V., Samokhin A.V. Combustion synthesis of composites based on titanium and chromium borides. *Pis'ma o materialakh*. 2015, vol. 5, Issue 1, pp. 20–23. (In Russ.).
24. Alymov M.I., Evstratov E.V., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A., Golosova O.A., Kolobova A.Yu. Preparation, structure and properties of the porous materials based on titanium. *FKhOM*. 2015, no. 12, pp. 70–75. (In Russ.).
25. Alymov M.I., Bakunova N.V., Barinov S.M., Belunik I.A., Fomin A.S., Ievlev V.M., Soldatenko S.A. Specific features of the densification of hydroxyapatite nanopowders upon pressing. *Nanotechnologies in Russia*. 2011, vol. 6, Issue 5–6, pp. 353–356.
26. Mukasyan A.S., Lin Ya-Cheng, Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements. *Journal of the American ceramic society*. 2013, vol. 96, Issue 1, pp. 111–117.
27. Kurchatov I.M., Laguntsov N.I., Uvarov V.I., Kurchatova O.V. Asymmetric gas transport: composite porous ceramic membranes. *International Journal of Applied Engineering Research*. 2015, vol. 10, no. 20, pp. 40939–40945.
28. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. Geometrical principles of the self-assembly of nanoparticles. *Glass physics & Chemistry*. 2008, vol. 34, no. 1, pp. 8–15.
29. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Sanin V.N., Yukhvid V.I., Andreev D.E., Mikhailov M.A., Kaplanskii Yu.Yu. Fabrication of cast electrodes from nanomodified nickel aluminide-based high-boron alloy to fabricate spherical powders using the plasma rotating electrode process. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2015, no. 4, pp. 15–24. (In Russ.).
30. Zelepugin S.A., Dolgoborodov A.Yu., Ivanova O.V., Zelepugin A.S. *Udarno-volnovoi sintez v tverdykh smesyakh. Monografiya* [Shock-wave sintering in solid mixtures. Monograph]. Tomsk: Izd-vo Instituta optiki atmosfery SO RAN, 2012, 230 p. (In Russ.).
31. Imkhovik N.A., Selivanov V.V., Simonov A.K., Sergeeva A.I., Yashin V.B. About the abroad development research of new “High-Density Reactive Materials” and its appliance in high-lethality ammunition. *Vooruzhenie i ekonomika*. 2014, no. 1 (26), pp. 53–63. (In Russ.).
32. *Ul'tradispnye i nanorazmernye poroshki: sozdanie, stroenie, proizvodstvo i primeneniye* [Ultrafine and nanosized powders: synthesis, structure, production and application]. Buznik V.M. ed. Tomsk: Izd-vo NTL, 2009, 192 p. (In Russ.).
33. Advanced Energetic Materials. Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies. *National Research Council*. 2004.
34. Ames R.G. A standardized evaluation technique for reactive war-head fragments. *Proceedings of the 23-rd International Symposium on Ballistics*, Tarragona, Spain, 16–20 April, 2007.
35. Wang Haifu, Liu Zongwei, Wang Hui, Yu Weiming. Impact initiated characteristics of reactive material fragments. *Proceedings of the 2007 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Xi'an, Shaanxi, China, October 23–26, 2007.
36. Rosencrantz S.D. *Characterization and modeling methodology of polytetrafluoroethylene based reactive materials for the development*

- of parametric models*. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Engineering, B.S., University of Washington, 1998. Wright State University, 2007.
37. Mr. Steven Nicolich Chief, Presented by: Dr. Rao Surapaneni, Energetic materials to meet warfighter requirements: An overview of selected US Army RDECOM-ARDEC Energetic Materials Programs. *The Proceedings of the 42nd Annual Armament Systems: Gun and Missile Systems Conference*, 2007.
 38. Daniels A., Baker E., Ng K. A unitary demolition warhead. *Mines, demolition and non-lethal weapons conference*, 2003.
 39. Gotzmer C., Amato B., Kim S. Applications overview of reactive materials. *National Capital Region Energetics Symposium*, La Plata, MD, April 27–28, 2009.
 40. Zhang F., Donahue L., Wilson W.H. The Effect of charge reactive structural metal cases on air blast. *14th IDS*, 2010.
 41. Bless S., Russell R., Pantoya M. Advanced energetic materials for agent defeat: Impact-driven reactions in biocidal reactive materials for WMD applications. *Annual Progress Report – HD-TRAI-08-1-0013*, 2009.
 42. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospective applications of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Nanotechnologies in Russia*. 2013, vol. 8, no. 3–4, pp. 163–185.

Information about the authors:

L.I. Leont'ev, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
(l1eontev@imet.ac.ru)

M.I. Alymov, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of ISMAN

Received March 9, 2016