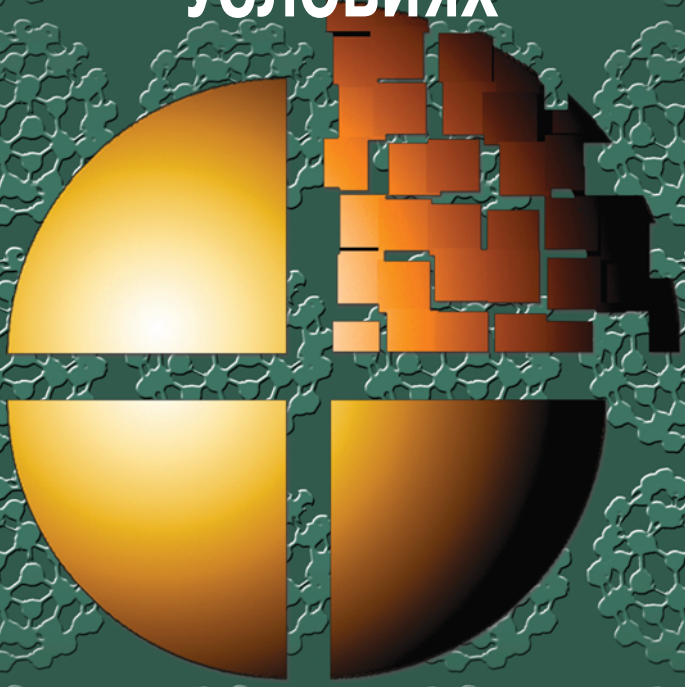
НАНОТЕХНОЛОГИИ

Р. А. Андриевский

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ



ЛАБОРАТОРИЯ ПИЛОТ

НАНОТЕХНОЛОГИИ

Р. А. Андриевский

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Допущено
Учебно-методическим объединением
по образованию в области металлургии
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по направлению
«Металлургия»

Москва
Лаборатория знаний

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3 я73
А65

Серия основана в 2006 г.

Андриевский Р. А.

А65 Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях : учебное пособие / Р. А. Андриевский. — М. : Лаборатория знаний, 2016. — 102 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-906828-48-4

Систематизированы и обобщены данные о влиянии термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействий на структуру и свойства консолидированных наноматериалов на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений. Описаны основные теоретические подходы к моделированию стабильности наноструктур в экстремальных условиях. Приводятся сведения об использовании наноматериалов и перспективах их применения в установках атомной и авиационно-космической техники, общего и химического машиностроения, системах энергетики, устройствах электроники, а также в медицине и биологии.

Для бакалавров, магистрантов, аспирантов, специализирующихся в области наноматериалов и нанотехнологий, а также для преподавателей и научных сотрудников, работающих в этих и смежных направлениях.

УДК [532.6+541.18+620.18+620.22+669.018]-022.532
ББК 30.3 я73

Учебное издание

Серия: «Нанотехнологии»

Андриевский Ростислав Александрович

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Художник *В. Е. Шкерин*. Компьютерная верстка: *Е. А. Голубова*

Подписано в печать 18.03.16. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 6,5. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272, e-mail: info@pilotLZ.ru,
http://www.pilotLZ.ru

ISBN 978-5-906828-48-4

© Издание на русском языке, Лаборатория знаний, 2016

Оглавление

Предисловие **5**

Введение **7**

Вопросы для самопроверки 14
Основная и дополнительная литература 14

Глава I. Поведение наноматериалов при высоких температурах **17**

I.1. Общая характеристика термической стабильности 17
I.2. Теоретические подходы и моделирование 19
I.3. Экспериментальные результаты 24
I.4. Перспективы применения 28
Вопросы для самопроверки 30
Основная и дополнительная литература 31

Глава II. Влияние облучения на свойства наноматериалов **32**

II.1. Общая характеристика радиационной стабильности 32
II.2. Экспериментальные результаты 33
II.3. Теоретические подходы и моделирование 41
II.4. Перспективы применения 44
Вопросы для самопроверки 47
Основная и дополнительная литература 47

Глава III. Поведение наноматериалов при деформационных воздействиях **49**

III.1. Общая характеристика деформационной стабильности 49
III.2. Экспериментальные результаты 53
III.3. Теоретические подходы и моделирование 64
III.4. Перспективы применения 67
Вопросы для самопроверки 69
Основная и дополнительная литература 69

Глава IV. Наноматериалы в коррозионных средах 73

IV.1. Общая характеристика коррозионной стабильности..... 73
IV.2. Экспериментальные результаты 78
IV.3. Теоретические подходы и моделирование..... 92
IV.4. Перспективы применения 94
Вопросы для самопроверки..... 95
Основная и дополнительная литература..... 95

Заключение..... 100

Список сокращений..... 102

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наноструктурный подход (т. е. использование в материалах зерен, фазовых включений, пор и каналов с размером порядка 100 нм в качестве структурных составляющих) давно находится в арсенале ученых, создающих новые материалы с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако проблемам стабильности наноматериалов в условиях термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействий пока уделяется недостаточное внимание, и имеющиеся сведения носят эпизодический характер и весьма рассеяны. В данном пособии предпринята попытка проанализировать и обобщить результаты, полученные при изучении поведения консолидированных наноматериалов на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений в экстремальных условиях. Ссылочный аппарат пособия в основном относится к недавно опубликованным монографиям и обзорам, списки дополнительной литературы содержат ссылки на наиболее важные работы.

После введения, где в общих чертах приводятся основные сведения о нанообъектах и разъясняется понятие «экстремальные состояния» применительно к наноматериалам, следует первая глава, посвященная описанию проблем термической стабильности. Подчеркиваются возможности теоретических оценок, основанных на использовании приближения регулярных растворов. Во второй главе приведены основные данные о влиянии нейтронного и ионного облучения на структуру и свойства наноматериалов. Третья и четвертая главы описывают их поведение в условиях деформационных и коррозионных воздействий. При анализе комбинированного влияния различного рода экстремальных воздействий затрагиваются проблемы получения наноматериалов, которые по своим свойствам могли бы противостоять этим воздействиям. Приводятся примеры современного и перспективного применения наноматериалов в различных передовых областях техники, медицины и биологии. В заключении подводятся итоги проделанного анализа и отмечаются предстоящие задачи.

Автор благодарен профессорам А. М. Глезеру и Е. А. Левашеву за конструктивные рецензии и хочет выразить признательность многим коллегам и друзьям из России и других стран (Австрия, Беларусь, Великобритания, Германия, Израиль, Индия, Китай, Кыргызстан, Португалия, Сербия, США, Украина, Франция, Чехия, Южная Корея и др.) за плодотворное участие в проведении совместных исследований и вдохновляющее обсуждение актуальных проблем. Хочется отметить и важную поддержку наших грантов со стороны Российской академии наук и Российского фонда фундаментальных исследований.

ВВЕДЕНИЕ

Приставка «нано» (одна миллиардная часть; 1 нм = 10^{-9} м) давно и прочно вошла в современную научно-техническую терминологию, и метафоричность терминов «нанонаука», «нанотехнология», «наноматериалы» уже никого не удивляет. В сфере интересов этих направлений, получивших особенно интенсивное развитие в последние 20–25 лет и находяшихся на стыке физики, химии, механики, материаловедения, биологии, медицины, электронной и компьютерной техники, лежат малоразмерные объекты. Под *наноматериалами* принято понимать такие материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, фазовые включения, волокна, слои и поры) не превышают примерно 100 нм, по крайней мере в одном направлении.

К настоящему времени хорошо известно, что высокий уровень свойств наноматериалов связан с наличием в них большого количества поверхностей раздела, остаточных напряжений, дефектов, пограничных сегрегаций и неравновесных фаз. Однако те же самые факторы приводят к появлению избытка свободной энергии. Вполне очевидно, что при термических, деформационных и коррозионных воздействиях, а также в условиях радиации могут инициироваться рекристаллизационные, сегрегационные, гомогенизационные и релаксационные процессы; фазовые переходы; распад и образование фаз; аморфизация; спекание и заплывание микро- и нанопор (нанокапилляров). Данные процессы значительно влияют на эволюцию наноструктуры, иногда приводя даже к ее исчезновению, и часто сопровождаются ухудшением физических, механических, химических и биологических свойств.

В этой связи оценка стабильности наноструктур в различных экстремальных условиях имеет важное значение как в прикладном, так и фундаментальном аспектах. С одной стороны, обоснованный ресурс работы наноматериалов определяет экономическую целесообразность внедрения и масштаб их применения, с другой стороны, теоретические прогнозы дают основания для поиска новых объектов с более высокими свойствами. Кроме того, следует учитывать и непрерывное ужесточение эксплуатационных требований

в устройствах техники, касательно радиационных, деформационных, коррозионных и других комбинированных воздействий.

Следует отметить, что в современной литературе в понятие «экстремальные условия» («экстремальные состояния») вкладывают разный смысл. Так, поведение веществ в экстремальных состояниях анализируется в связи со стремлением более глубокого понимания фундаментальных проблем в физике и химии высоких энергий, астрофизике и геологии [1]. Для наноматериалов спектр анализируемых экстремальных состояний гораздо у́же. Хотя испытания материалов и веществ осуществляются в разных интервалах давлений, температур и других технологических параметров, тем не менее эти режимы иногда перекрываются и, несомненно, являются взаимодополняющими.

Как будет видно из дальнейшего изложения, в силу своих структурных особенностей наноматериалы, по сравнению с обычными крупнозернистыми аналогами, в ряде случаев могут быть как менее, так и более стабильными в экстремальных условиях. Эта ситуация представляется нетривиальной и требующей анализа и обобщения.

Основное внимание в пособии будет уделено наноматериалам на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений, для которых влияние экстремальных условий в виде термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействий изучено в наибольшей степени. Анализ этих данных, относящихся в основном к объемным (массивным) объектам и к наноструктурным покрытиям (пленкам), будет затрагивать экспериментальные результаты и теоретические подходы, а также учитывать примеры перспективного применения. Более подробно вопросы поведения наноматериалов в экстремальных условиях описаны в монографии [2], которая является расширенным изложением обзора [3]. Дополнительные сведения об экстремальных воздействиях и стабильности наноматериалов можно найти, например, в работах [4–8].

Дальнейшее изложение предполагает, что читатели знакомы с характерными особенностями структуры и свойствами наноматериалов, а также с основными методами их получения, описанными во многих источниках учебного и исследовательского характера (см., например, [4, 6, 9–19]). Тем не менее будет полезным вкратце остановиться на общих чертах нанообъектов, одновременно подчеркнув большое многообразие методов получения нанопорошков, наноструктурных покрытий и массивных нанома-

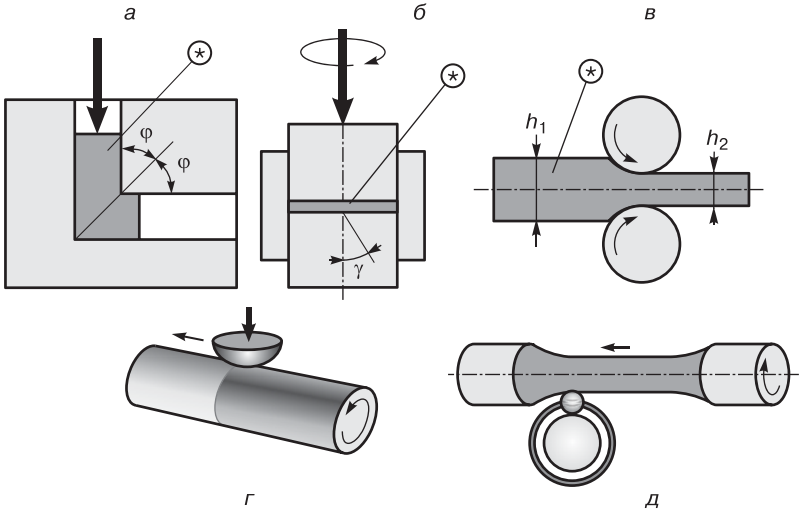


Рис. В.1. Условные схемы некоторых методов ИПД: *а* — равноканальное угловое прессование (РКУП, φ — угол наклона каналов); *б* — кручение при высоких давлениях (КВД, γ — угол поворота пуансона); *в* — многократная пакетная прокатка (МПП, звездочками отмечены образцы в начальном состоянии, h_1 и h_2 — размеры до и после обработки); *г* и *д* — варианты измельчения поверхности (ИП) вращающегося образца с помощью давящего наконечника (*г*) и обкатки роликом (*д*)

териалов, вследствие чего они могут существенно различаться по физико-химическим, физико-механическим и эксплуатационным свойствам. В качестве примера на рис. В.1 [2] показаны некоторые из методов интенсивной пластической деформации (ИПД)*, используемые для измельчения металлических материалов. К приведенным схемам еще можно добавить винтовую прокатку, многоосевую ковку, винтовую экструзию и др. (всего разработано около 20 вариантов [10, 20]).

Если традиционные технологические схемы РКУП и КВД направлены на создание нано- и ультрамелкозернистых структур, равномерных по сечению обрабатываемых образцов, то технологии измельчения поверхности заведомо предназначены для полу-

* В литературе получает распространение, по предложению А. М. Глезера, и другой термин для обозначения больших деформационных воздействий — *мегапластические деформации*.

чения градиентных поверхностных структур. Технология многократной пакетной прокатки (МПП) используется с целью получения многослойных нанокомпозитов типа Cu/Nb.

Практически столь же разнообразны приемы порошковой технологии [9, 11, 12, 14, 19], а также методы нанесения наноструктурных покрытий и контролируемой нанокристаллизации из аморфного состояния [9, 15, 17, 18]. Естественно, что параметры, характеризующие уровень и характер наноструктуры, содержание примесей и дефектов, в большой степени определяются методом получения материала.

В качестве иллюстрации многообразия наноструктур можно привести известную классификацию Г. Гляйтера, в которой предусматривается наличие четырех структурных типов по химическому составу и трех разновидностей по форме наноструктур (рис. В.2) [9].

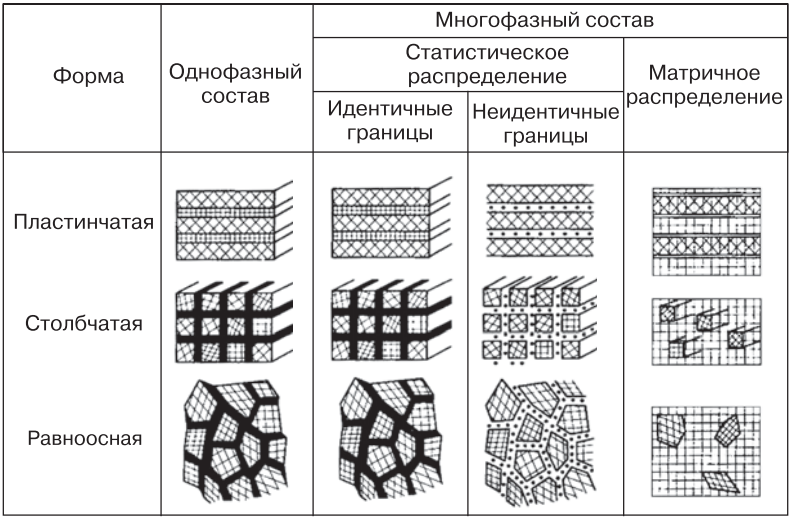


Рис. В.2. Классификация консолидированных наноматериалов (неполимерных) по составу, распределению и форме структурных элементов (по Г. Гляйтеру)

Как видно из рисунка, данная классификация учитывает особенности матричного и статистического распределения компонентов, а также возможность сегрегаций на границах зерен. Принимая во

внимание возможную сложность структуры наноматериалов, для их подробной и объективной аттестации принято использовать комплексное исследование, включающее методы рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию (ПЭМ и СЭМ), в том числе высокоразрешающие версии (ВРПЭМ и ВРСЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), термогравиметрический и дифференциальный термический анализы (ТГА и ДТА), комбинационное рассеяние; синхротронное излучение; атомно-зондовую томографию (АЗТ), энергодисперсионный анализ (ЭДА), атомно-силовую микроскопию (АСМ), дифракцию обратно рассеянных электронов (ДОРЭ), оже-спектроскопию, микроэлектронографию, наноиндентирование и др. Описание этих методов можно найти в работах [4, 9, 21, 22]. Необходимость привлечения нескольких независимых методов анализа обусловлена сложностями контроля дисперсности, элементного и фазового состава в нанометровом диапазоне и преследует цель получение более достоверных результатов (см. рис. В.5).

В целом для наноструктурных объектов характерно обилие поверхностей раздела в виде межзеренных границ (МЗГ) и тройных стыков (ТС, линий встречи трех зерен), которые играют большую роль в свойствах наноматериалов. С одной стороны, поверхности раздела являются стопорами на пути движения дислокаций и стимулируют рост прочности. А с другой стороны, они способствуют развитию диффузионных процессов и повышают общий диффузионный поток. На рис. В.3 показано, как меняется объемная доля различных поверхностей раздела с уменьшением размера зерна [4].

Данные рис. В.3 рассчитаны для однофазных наноматериалов с равноосной структурой, где зерна представлены в виде тетраэдрических додекаэдров, а ширина МЗГ принималась на уровне 1 нм. Легко показать, что доля поверхностей раздела в общем объеме материала примерно равна $3t/d$, где t — ширина МЗГ, d — размер зерна, и это соотношение описывает ход зависимости суммарной доли поверхностей раздела на рис. В.3. Доля поверхностей раздела при $d = 50–100$ нм составляет всего несколько процентов и меняется мало. При $d = 0–10$ нм эта доля увеличивается до нескольких десятков процентов, причем в этом интервале размеров стремительно растет доля ТС, которая при $d \leq 4$ нм становится преобладающей. Хотя данные рис. В.3, полученные с использованием

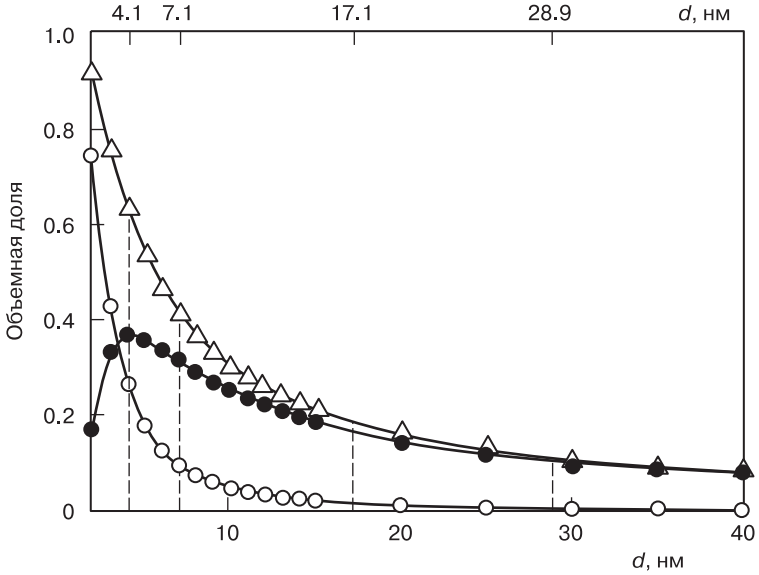


Рис. В.3. Влияние размера зерна на объемную долю поверхностей раздела: ● — МЗГ; ○ — ТС; Δ — суммарная доля МЗГ и ТС

грубой модели, дают лишь приблизительную оценку, качественно они правильно отражают тенденцию изменения доли поверхностей раздела в структуре наноматериалов.

Наконец, следует остановиться на характеристиках строения поверхностей раздела в наноструктурах. Как и в обычных крупнозернистых материалах, в наноматериалах различают высокоугловые (большеугловые) и малоугловые МЗГ с граничным углом разориентации ~10°. Разупорядоченные высокоугловые МЗГ обычно фиксируются преимущественно после обработки классическими методами ИПД (см. рис. В.1, *а* и *б*); малоугловые МЗГ наблюдаются в электроосажденных и газофазных покрытиях, а также после градиентного ИП. Для примера на рис. В.4 приведена нанодвойниковая структура медной пленки с малоугловыми границами и гистограмма распределения величины ламельных толщин [23]. Как видно из этих данных, границы между ламелями являются когерентными с небольшим углом разориентации, преимущественная доля ламелей характеризуется шириной 4–6 нм.

На рис. В.5 показано изменение размера зерен в зависимости от расстояния от поверхности образца Ti (d = 16 мм, начальный

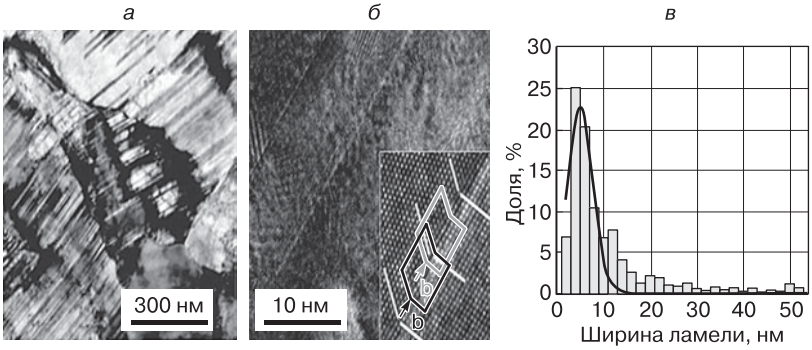


Рис. В.4. ПЭМ (*а*) и ВРПЭМ (*б*) поперечные изображения электроосажденной пленки Cu, а также распределение по размерам ширины ламелей (*в*)

размер зерна — около 30 мкм), обработанного обкаткой роликом (рис. В.1, *д*) [2, 24]. Видно, что наноструктура с размером зерна менее 100 нм (после измельчения поверхности обкаткой роликом) наблюдается лишь на расстоянии от поверхности не более ~70 мкм; в этой области (зона I) деформация осуществляется преимущест-

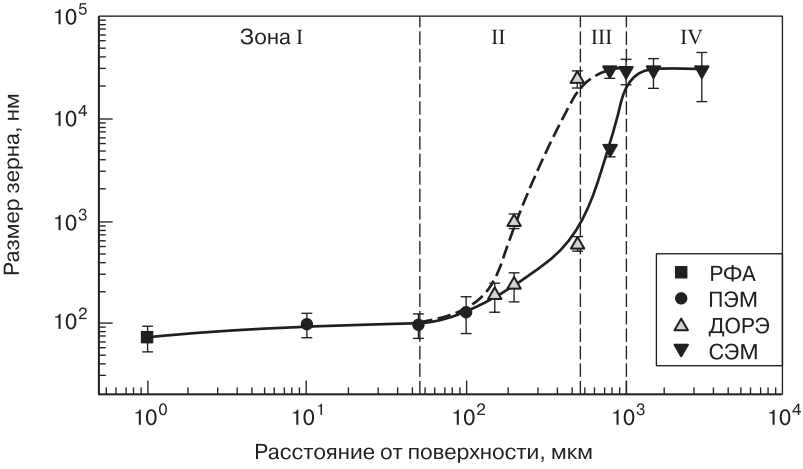


Рис. В.5. Распределение размера зерен по глубине для образца титана, обработанного по схеме, показанной на рис. В.1, *д*, по данным различных методов исследования (РФА, ПЭМ, ДОРЭ и СЭМ). Данные о размере зерен в поперечном направлении представлены сплошной кривой, в продольном направлении — штриховой кривой

венно за счет двойникования. С ростом размера зерна в зонах II и III малоугловые двойниковые МЗГ превращаются в высокоугловые границы, и деформация носит дислокационный характер. Общая протяженность деформационной зоны составляет около 10^3 мкм (т. е. ~12% от величины радиуса обрабатываемого образца).

Таким образом, из рассмотренных примеров (рис. В.1–В.5) вполне очевидно, что объективный анализ поведения наноматериалов в экстремальных условиях должен учитывать технологическую предысторию и детальное обсуждение изменений наноструктуры до и после воздействий, что и будет по возможности сопровождать дальнейшее изложение. Исчерпывающие сведения о физике дефектов, поверхностях раздела и деформации в металлах и сплавах можно получить из учебников М. А. Штремеля [25, 26].

Вопросы для самопроверки

1. С какой целью исследуется стабильность наноматериалов?
2. Какие воздействия на наноматериалы принято относить к экстремальным?
3. Какие изменения в наноматериалах могут происходить под действием экстремальных воздействий?
4. Охарактеризуйте с точки зрения возможностей и ограничений основные методы получения консолидированных наноматериалов.
5. По каким признакам структуры классифицируются консолидированные наноматериалы?
6. Чем продиктована необходимость применения нескольких независимых методов исследования для изучения характеристик наноструктур?
7. Каковы особенности поверхностей раздела в наноматериалах?

Основная литература

1. *Фортов В. Е., Минцев В. Б.* Экстремальные состояния вещества на земле и в космосе: есть ли химия за мегабаром? // Успехи химии. — 2013. — Т. 82. — № 7. — С. 597–615.
2. *Andrievski R. A., Khatchoyan A. V.* Nanomaterials in extreme environments – fundamentals and applications. — Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 107 p.
3. *Андриевский Р. А.* Наноструктуры в экстремальных условиях // Успехи физ. наук. — 2014. — Т. 184. — № 10. — С. 1017–1032.
4. *Андриевский Р. А.* Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 252 с.

[. . .]

Глава I

ПОВЕДЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

I.1. Общая характеристика термической стабильности

Многие из конструкционных и функциональных наноматериалов предназначены для использования при высоких температурах (например, жаропрочные и инструментальные нанокомпозиты, материалы для узлов трения и электроконтактных агрегатов, катализаторы, фильтры, эмиттеры, сенсоры и др.). Знание их поведения при нагреве представляется очень важным.

Основной стимул для процесса роста зерен — это уменьшение свободной энергии Гиббса (ΔG), которая при укрупнении зерен сокращается за счет зернограничной составляющей. Как известно, структуры сотового типа с углами 120° при тройных стыках (так называемые *уравновешенные тройные стыки*) состоят из зерен с числом соседей, равным шести; считается, что данные структуры могут быть термически стабильными как угодно долго. Кривизна границ зерен и число соседей, отклоняющееся от шести в большую или меньшую сторону, с одной стороны, задают основную движущую силу для роста зерен. С другой стороны, этот рост зависит также от подвижности границ. Теоретические основы для описания процесса роста зерен в обычных крупнокристаллических материалах и наноматериалах изложены И. А. Овидько в главе 3 монографии [I.1].

Для крупнокристаллических объектов в большинстве случаев характерно кооперативное гомогенное перемещение границ зерен и их слияние (рис. I.1, *б*), когда сохраняется логнормальное или нормальное распределение зерен по размерам. В наноматериалах рост зерен может осуществляться путем их ротации (рис. I.1, *в*); с уменьшением размера нанозерен ротационный механизм становится более заметным.

Иногда встречается так называемый *аномальный рост зерен*, сопровождаемый появлением очагов крупных зерен, поглощающих

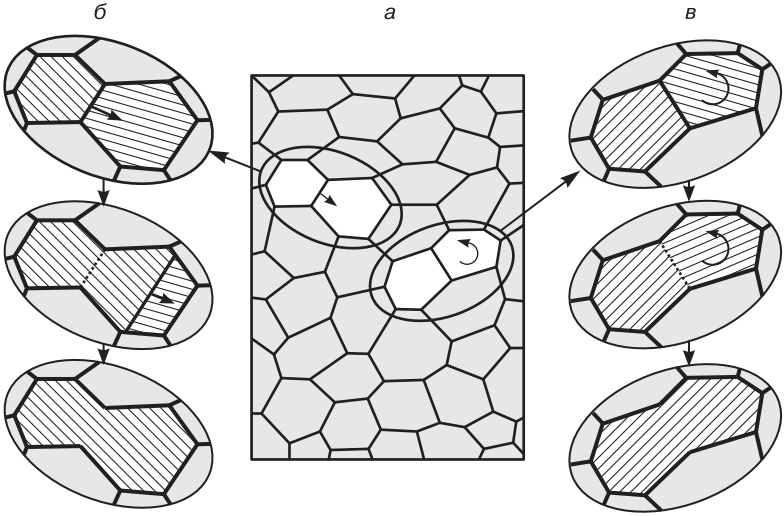


Рис. I.1. Механизмы роста зерен: начальное состояние (*а*); миграция и слияние (*б*); ротация и слияние (*в*)

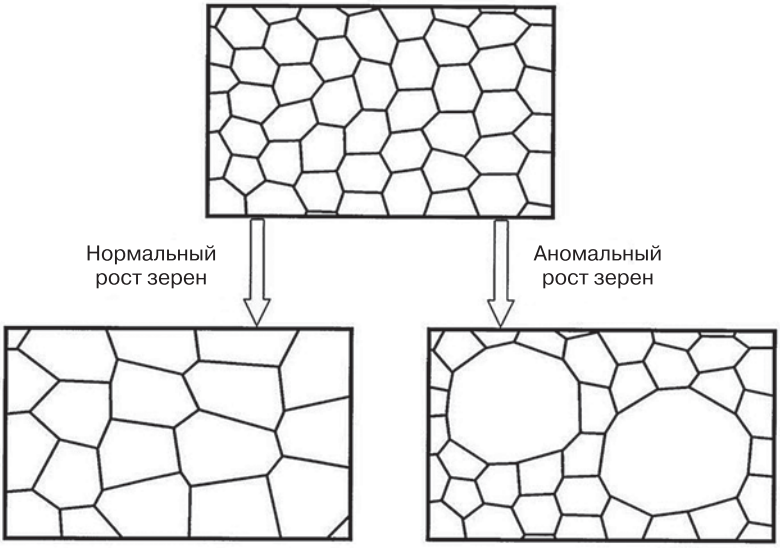


Рис. I.2. Схемы нормального и аномального роста зерен

своих мелких соседей (рис. I.2), в этом случае распределение зерен по размерам будет бимодальным. Аномальный рост зерен характерен для некоторых материалов, полученных методами ИПД и для которых нагрев, кроме увеличения размера зерен, сопровождается снятием микро- и макроискажений кристаллической решетки и другими релаксационными явлениями.

Применительно к консолидированным наноматериалам рост нанозерен (и соответственно предотвращение деградации наноструктуры) может быть замедлен посредством торможения включениями второй фазы и порами, снижением подвижности зерен за счет легирования (включая создание сегрегаций на МЗГ), путем изменения начального размера зерен, осуществления высокотемпературного спинодального распада.

I.2. Теоретические подходы и моделирование

Скорость перемещения межзеренных границ (МЗГ) под влиянием кривизны, обычно записывается в виде соотношения

$$\nu = MP = M_0 \exp\left(\frac{-Q_m}{RT}\right) \frac{2\gamma_g}{r_g}, \qquad (1)$$

где M — подвижность, P — движущая сила, M_0 — предэкспоненциальный множитель, Q_m — энергия активации движения границы, γ_g — зернограничная энергия, r_g — радиус кривизны зерна.

Принято условно различать два подхода в описании сдерживания роста зерен: кинетический (за счет снижения подвижности M) и термодинамический (в результате уменьшения движущей силы P за счет снижения зернограничной энергии γ_g).

Торможение роста зерен за счет включений широко используется в материаловедческой практике. Сдерживание роста зерен за счет нановключений (так называемый *механизм пиннинга по Зенеру*) описывается следующей формулой:

$$P_Z = \frac{3V_r\gamma_i}{2r_i}, \qquad (2)$$

где P_Z — тормозящее давление Зенера, действующее на единицу площади границы, V_r — объемная доля включений радиусом r_i, γ_i — межфазная поверхностная энергия включений.

Из выражения (2) очевидно, что эффективное сдерживание роста зерен может быть достигнуто за счет увеличения количества включений и уменьшения их радиуса.

В рамках кинетического и термодинамического подходов в последнее время получен ряд интересных результатов [I.2]. Так, показано, например, что влияние тройных стыков и четверных точек на скорость перемещения границы может быть описано следующим выражением:

$$\nu = \frac{\gamma_g MK}{1 + 1/\Lambda + 1/\Lambda^*}, \qquad (3)$$

где K — кривизна МЗГ, $\Lambda = aM_T/M$ и $\Lambda^* = a^2M_Q/M$, a — расстояние между тройными стыками, M_T и M_Q — подвижности тройных стыков и четверных точек.

Численные оценки с использованием выражения (3) продемонстрировали, что вклад стыков в стабилизацию наноструктуры возрастает с уменьшением начального размера нанозерен (особенно это заметно при невысоких температурах, однако с нагревом происходит инверсия и границы со стыками оказываются более подвижными).

Термодинамический анализ позволил вычислить значение и знак линейного натяжения тройных стыков, которое оказалось положительным и равным $(6.0 \pm 3.0) \cdot 10^{-9}$ Дж/м. Данная величина в свою очередь привела к уточнению значения движущей силы роста зерен; для меди ($\gamma_g = 0.6$ Дж/м^2) было показано, что критическое значение среднего размера зерен, ниже которого при оценках миграции границ следует принимать во внимание роль тройных стыков, составляет примерно 55 нм.

Численное моделирование возможного передвижения наночастиц при миграции МЗГ выявило дуализм в эволюции наноструктуры: наличие наночастиц, в зависимости от их объемного содержания и общей скорости миграции границ, может как уменьшать подвижность всей системы, так и способствовать сверхбыстрым динамичным изменениям. Рассмотрение вариантов взаимодействия пор и зерен показало, что рост зерен и исчезновение пор при отжиге могут описываться различными кинетическими моделями, включающими параметры размера и мобильности компонентов.

В снижении подвижности МЗГ интересны подходы, основанные на оценке величины ΔG для сплавов с учетом не только

концентрационного фактора, но и наличия нанозерен. Ключевым моментом в этих исследованиях является использование обычного приближения регулярных растворов как для внутренних областей нанозерен, так и для МЗГ. Опуская промежуточные выкладки, в окончательном виде выражение для суммарного значения ΔG, можно записать следующим образом:

$$\Delta G = (1 - f_b)\,\Delta G_g + f_b\,\Delta G_b + \\ + z\psi f_b(X_b - X_g)\,[(2X_b - 1)\omega_b - (zt)^{-1}(\Omega^B\gamma_g^B - \Omega^A\gamma_g^A)], \quad (4)$$

где ΔG_g и ΔG_b — свободные энергии Гиббса для внутренних областей зерен и МЗГ соответственно; $f_b = 1 - ((d - t)/d)^3$ — объемная доля МЗГ (здесь d — размер зерна, t — ширина границы зерна, обычно $t = 0.5$–1 нм); z — координационное число для массивного материала; ψ — доля атомов с межатомными связями в МЗГ; X_b и X_g — концентрации в МЗГ и внутренних областях, удовлетворяющие соотношению для средней концентрации $X = f_b X_b + (1 - f_b)X_g$; Ω^A и Ω^B — атомные объемы компонентов сплава A + B (добавка); γ_g^B и γ_g^A — удельные энергии МЗГ; ω_b — параметр взаимодействия в МЗГ, определяемый в теории регулярных растворов через энергии (E) парного взаимодействия $\omega = ((E^{AA} + E^{BB})/2)$.

С использованием вариаций значений d и термодинамических свойств для разных составов рассчитываются поверхности ΔG и можно найти характеристики для термически наиболее стабильных сплавов.

Верность расчетов термической стабильности можно проиллюстрировать из сравнения модельных и экспериментальных данных на примере наносплавов вольфрама (рис. I.3) и меди (табл. I.1). Как видно из рис. I.3, нанокристаллическим состоянием могут обладать сплавы, для которых экспериментальные данные лежат выше расчетной зависимости $\Delta H_s = f(\Delta H_m)$, где ΔH_s и ΔH_m — энтальпия сегрегации и энтальпия смешения. Прогнозируемая стабильность наносплавов W–Ti была подтверждена на порошках с начальным размером нанозерен около 20 нм, который практически не менялся в течение недельного отжига при 1100 °C (в тех же условиях отжига размер зерна в нелегированном W вырос до 600 нм).

Сравнение расчетных и экспериментальных результатов роста зерен для сплава Cu + 5 ат. % Zr представлено в табл. I.1, из которой

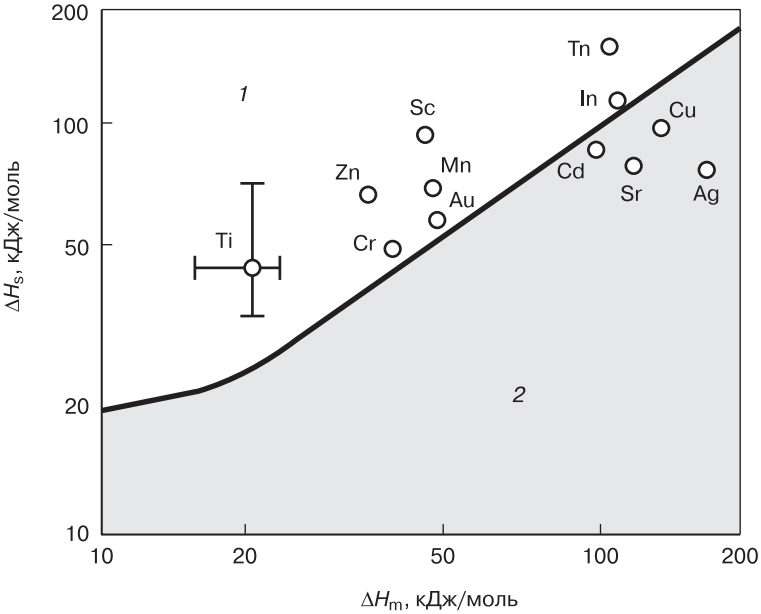


Рис. I.3. Карта стабильности сплавов W при 1100 °С: *1* — область нанокристаллических сплавов; *2* — область крупнокристаллических сплавов. Кружочки — экспериментальные данные

следует, что различие между теорией и экспериментом составляет 4–10 раз. Такое отличие можно признать вполне удовлетворительным, учитывая приближенность использованной модели.

Таблица I.1

Расчетные и экспериментальные значения размера зерен в отожженном сплаве Cu–5Zr

Температура отжига, °С	Размер зерна, нм	
	Расчет	Эксперимент
300	35	9
500	55	15
700	220	22

На рис. I.4 представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных по кинетике роста зерен нанокристаллического палладия при комнатной температуре [I.2, I.3]. Спеченные образ-

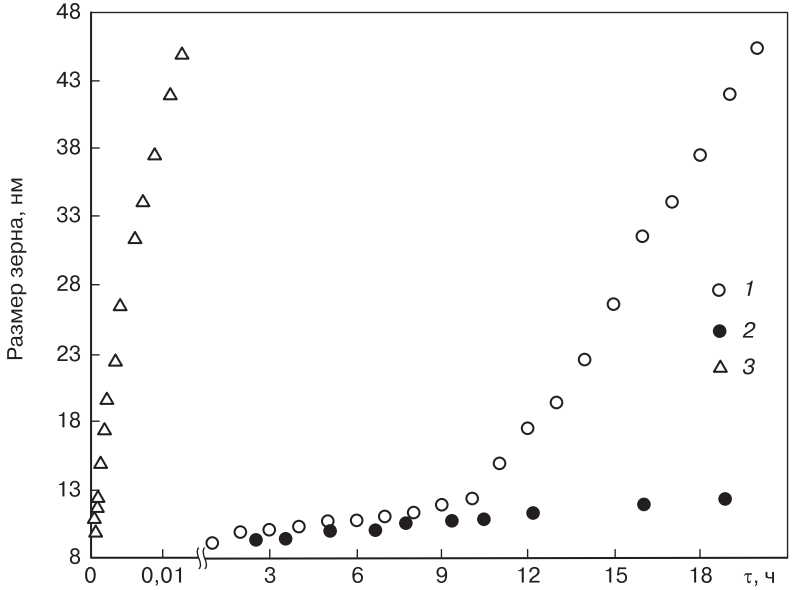


Рис. I.4. Кинетика роста зерен нанокристаллического Pd при 20 °C: *1* — экспериментальные данные; *2* — расчетные данные с учетом задерживающей роли тройных стыков; *3* — расчетные данные без учета роли тройных стыков

цы Pd (пористость — 4%; содержание примесей — 0.04 ат. % H, 0.2 ат. % N и 0.1 ат. % O) имели начальный размер зерна ~5 нм, т. е. объемное содержание тройных стыков составляло около 20% (см. рис. B.3). Несмотря на отмеченные особенности исходных образцов, после девятичасовой выдержки при комнатной температуре они обнаружили аномальный рост зерен и превратились в обычные крупнокристаллические объекты. Тем не менее стоит подчеркнуть, что расчетные результаты, относящиеся к учету роли тройных стыков, хорошо совпадают с экспериментальными данными в начальной кинетической стадии. Однако предсказание и объяснение аномального роста зерен, которое обнаружено для многих наноматериалов (например, на основе никеля, меди, железа и твердых сплавов [I.2]), нуждается в дополнительных исследованиях.

Для получения оценок термической стабильности сплавов используются также методы молекулярной динамики (МД), под-

робное изложение которых применительно к вычислительным нанотехнологиям можно найти в учебном пособии [I.4]. Моделирование термического воздействия на наносплавы Cu + 6.5 % (ат.) Ta позволило выявить образование танталовых кластеров, существенно сдерживающих рост зерен при нагреве.

I.3. Экспериментальные результаты

На рис. I.5 показаны температурные зависимости роста зерен в системах Cu–Zr, Fe–Zr, Cu–Nb и Ni–W [I.2]. Как видно из этих данных, легирование повышает термическую стабильность; наиболее эффективное влияние оказывают добавки циркония к железу.

Высокая термическая устойчивость была зафиксирована в сплавах на основе меди с добавками вольфрама и тантала (10 ат. %). Эти сплавы готовились путем высокоэнергетического криогенно-

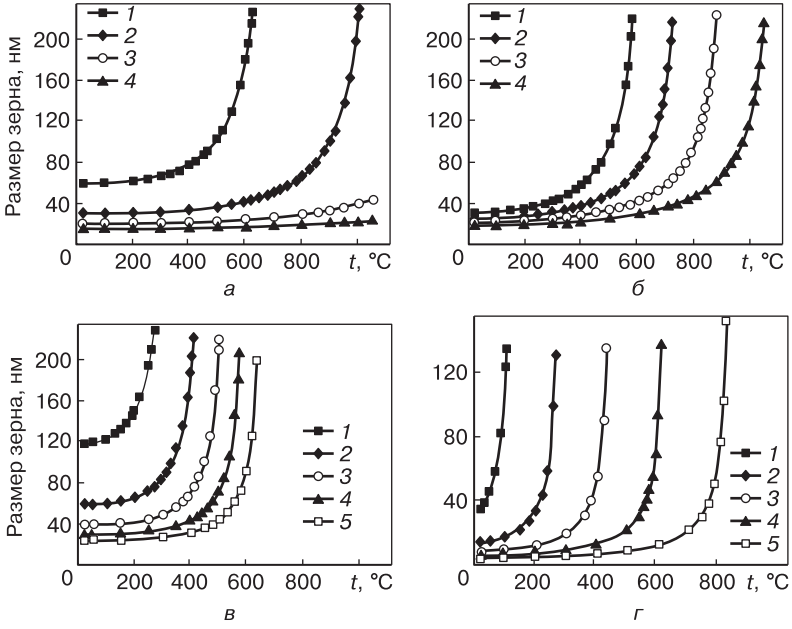


Рис. I.5. Влияние температуры и состава (ат. %) на величину зерна сплавов различного состава: *а* — Fe–Zr (*1* — 2Zr, *2* — 4Zr, *3* — 6Zr, *4* — 8Zr); *б* — Cu–Zr (*1* — 4Zr, *2* — 5Zr, *3* — 6Zr, *4* — 7Zr); *в* — Cu–Nb (*1* — 1Nb, *2* — 2Nb, *3* — 3Nb, *4* — 4Nb, *5* — 5Nb); *г* — Ni–W (*1* — 5W, *2* — 10W, *3* — 15W, *4* — 20W, *5* — 25W)

го размола (t = –196 °C) исходных порошков с последующим их прессованием и спеканием. Для сплавов Cu–W размеры зерен до и после отжига при 800 °C составляли примерно 15 и 60 нм соответственно. Детально, с использованием разных методов аттестации, исследовались сплавы Cu–Ta, обнаружившие более высокую термическую стабильность (табл. I.2). Для сравнения отметим, что микротвердость сплавов Cu + 10 % (ат.) W в исходном и отожженном при 800 °C состояниях составляла примерно 3 и 2.6 ГПа соответственно, т. е. ниже чем это характерно для системы Cu + 10 % (ат.) Ta.

Таблица I.2

Изменение наноструктуры и микротвердости сплавов Cu–10Ta после отжига в водородной атмосфере в течение 4 ч

Температура отжига, °C (гомологическая температура)	Размер нанозерен, нм		Микротвердость, ГПа
	Cu	Ta	
20 (0.22$T_{пл}$) — исходное состояние	6.7	6	4.8
540 (0.6$T_{пл}$)	21 ± 4	22 ± 5	~3.6
770 (0.77$T_{пл}$)	54 ± 9	37 ± 9	н/о
900 (0.87$T_{пл}$)	111 ± 26	42.5 ± 25	3.4
1040 (0.97$T_{пл}$)	167 ± 50	99 ± 99	2.6

н/о — не определено

Детальное обсуждение полученных результатов и различных механизмов термической стабильности, обусловленных влиянием тройных стыков, легирования, наличия включений и сегрегаций, позволило прийти к выводу о том, что высокая термическая стабильность сплавов Cu–Ta связана с образованием и последующим распадом танталовых сегрегаций на межзеренных границах — наиболее вероятного результата совместного действия термодинамического и кинетического механизмов. Последний наступает при высоких температурах в результате распада пограничных слоев на включения, которые обеспечивают сдерживание роста нанозерен в высокотемпературном интервале. Расчеты методами МД и экспериментальное исследование структуры образцов методом ПЭМ подтверждают этот вывод.

[. . .]

Андриевский Ростислав Александрович – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН. Иностранный член-корреспондент Национальной академии наук Кыргызстана. Действительный член Международного института наук о спекании (Сербия) и член Американского общества по исследованию материалов (Material Research Society, MRS). Член редакционных коллегий 8 научных международных и отечественных журналов.

Автор 470 научных работ, включая 13 монографий и 70 обзоров. Согласно базе данных Web of Science, индекс цитирования 130 статей в 1980–2016 гг. составил 1320; индекс Хирша – 20. Подготовил 33 кандидата и 6 докторов наук.
Область научных интересов – наноструктурное материаловедение, порошковая металлургия, технология тонких пленок, тугоплавкие соединения и гидриды.

Предлагаемое пособие является первым учебным изданием, в котором систематически изложены сведения о поведении наноматериалов металлического типа в экстремальных условиях – при высоких температурах, под воздействием облучения, деформации и коррозионных сред. Материал содержит как теоретические основы, так и практические вопросы применения перспективных наноматериалов в современных устройствах техники.