

УДК 621:001.895

ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОД СОЗДАНИЯ НАНОКЛАСТЕРНОГО КОМПОЗИТА

Докт. техн. наук, проф. ЖЕТЕСОВА Г. С., магистрант ИСКАКОВ Б. К.

Карагандинский государственный технический университет (Республика Казахстан)

Создание наноструктурированных композиционных материалов сегодня является одной из наиболее востребованных, но в то же время наименее изученных областей нанотехнологии. Успешная реализация первоочередных задач по этому направлению требует проведения комплексных исследований по широкому спектру нанотехнологий, находящихся в настоящее время на разных периодах освоения. Развитие технологий, связанных с исследованием, созданием и использованием наноматериалов, в ближайшие годы приведет к кардинальным из-

менениям во многих сферах человеческой деятельности – в электронике, информатике, энергетике, машиностроении, биологии и т. д.

Наноструктурированные композиционные материалы и наносистемы представляют собой комплекс научно-технических проблем, решение которых должно быть направлено не только на изучение масштабного фактора (уменьшение величины частиц, элементов или структур), но и на исследование принципиально новых явлений, присущих наномасштабу. Создание наноструктурированных композицион-

ных материалов и нанесение их на оборудование находятся на начальной стадии развития и требуют использования широкого спектра новых нанотехнологий.

Основную часть конструкционных материалов составляют металлические, керамические, полимерные и композиционные. Выбор для их применения в конструкциях определяется соотношением между прочностью и пластичностью. Металлические материалы обладают наилучшим таким соотношением. Керамические и полимерные материалы менее пластичны, нежели металлические, а композиционные по указанным характеристикам занимают промежуточное положение между керамическими и металлическими материалами.

Прирост прочностных свойств конструкционных материалов за последние десятилетия обусловлен в основном разработкой сплавов с новым химическим и фазовым составом. В последние годы наметились новые пути повышения свойств конструкционных материалов за счет целенаправленного формирования микро- и нанокристаллической структуры.

Многообразие методов порошковой металлургии – компактирование нанопорошков, интенсивная пластическая деформация и кристаллизация из аморфного состояния – обеспечивает широкие возможности для получения наноматериалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают такие параметры, как средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования.

Перспективный способ получения наноматериалов – спекание нанопорошков под давлением. Методами горячего изостатического прессования и высокотемпературной газовой экструзии получены компакты из нанопорошков Ni, Fe и WC-Co с повышенными прочностными свойствами.

Наноструктурные материалы, обладающие повышенными прочностными и магнитными свойствами, можно получать и из аморфных сплавов посредством низкотемпературного отжига. Наноструктура может состоять только из кристаллитов или из смеси наноразмерных кристаллов и аморфной фазы. Наноструктурные сплавы получают также методом термомеханической обработки прессовок из аморфных

порошков. Полученные материалы отличаются повышенными прочностными и другими физическими свойствами.

Формирование нанокристаллических структур позволяет получать конструкционные материалы с уникально высокими свойствами. Например, их микротвердость в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов, причем это не зависит от метода получения материала. Прочность нанокристаллических материалов при растяжении в 1,5–2,0 раза выше, чем у крупнозернистых аналогов.

Для больших зерен рост прочности и твердости при уменьшении их размера обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций. При малых наноразмерных зернах рост прочности происходит благодаря низкой плотности имеющихся дислокаций и трудности образования новых.

Сталь 12X18H10T с нанокристаллической структурой обладает хорошим соотношением прочности и пластичности. В отдельных случаях низкая пластичность нанокристаллических материалов вызывается, по-видимому, сложностью образования, размножения и движения дислокаций, а также наличием пор, микротрещин и включений в этих материалах.

Для всех наноматериалов, так же как и для малых частиц, имеет место увеличение теплоемкости с уменьшением размера зерна, но наибольший ее прирост наблюдается для наноматериалов, полученных прессованием порошков. Коэффициент объемного термического расширения увеличивается с уменьшением размера зерна. Коэффициент граничной диффузии в наноматериалах значительно выше, чем в крупнозернистых, что позволяет их легировать нерастворимыми или слабо растворимыми при обычных условиях элементами за счет более развитой зеренной структуры.

Рассмотрим общий метод создания нанокластерного композита. При воздействии на металлические материалы – сплавы систем Fe–Cr–Ni, Ni–Cr, Cu–Ni, Fe–Cr, V–Cr–Ti и других систем, а также на чистые металлы Ti и Zr и другие металлы ионных пучков высокой интенсивности в ускорителях или плазменных установках в некоторой области радиационных

параметров (доз, температур мишени и плотностей ионного потока) формируется особое состояние вещества, обладающее необычными структурой и свойствами. Данное радиационно-индуцированное состояние имеет нанокластерную морфологию и характеризуется аномально большим изменением свойств материала.

Малые кластеры образуются в окрестности радиационных точечных дефектов и состоят из собственных атомов, однако могут иметь кристаллографическую симметрию, отличающуюся от матрицы. Эти кластеры армируют матрицу, и, как следствие, формируется кластерный композит. Формирование нанокластерной морфологии сопровождается существенными изменениями формы рентгendifракционных линий, что может служить тестовым признаком появления кластерного композита и методически удобным способом регистрации области его существования на шкале радиационных параметров.

Наиболее характерным признаком радиационно-индуцированных структур является нанокластерная морфология.

Данные просвечивающей электронной микроскопии показывают, что материал в радиационно-поврежденном слое содержит кластеры размером несколько нанометров, занимающие значительную (порядка 40 %) часть объема. Кластеры состоят из собственных атомов матрицы, но обладают отличной от матрицы симметрией. Таким образом, в приповерхностных слоях облученных материалов формируется кластерный композит. Это приводит к существенному изменению свойств материала, относящихся как к ионной, так и к электронной подсистемам металла.

Сплав системы Fe–Cr–Ni представляет собой сталь аустенитного класса Fe–18Cr–10Ni–Ti с ГЦК-решеткой. Высокая коррозионная стойкость, немагнитность, вязкость в условиях криогенных температур, технологичность при изготовлении деталей, хорошие механические свойства обуславливают широкое применение аустенитных сталей системы Fe–Cr–Ni. Такие стали также находят широкое применение для конструкций и деталей, работающих в радиационном поле – в ядерной и термоядерной технике.

Сплав системы Fe–Cr представляет собой сталь ферритно-мартенситного класса Fe–12Cr–

–Si–Mo–W–V–Nb–B с ОЦК-решеткой. Сплавы системы Fe–Cr имеют широкое распространение в технике: при обработке материалов давлением, изготовлении медицинских инструментов, в автомобильной промышленности и многих других областях. Значительный интерес в настоящее время проявляется к данным сплавам в ядерной технике, поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с широко применяемыми аустенитными сталями (отсутствие вакансионного распухания, что чрезвычайно важно для техники реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных реакторов).

Для сплавов Fe–Cr важнейшей особенностью является их склонность к упрочнению и охрупчиванию. В значительной степени эти их свойства связаны с фазовыми переходами, присутствующими данной системе. В этих сплавах в некотором диапазоне радиационных параметров наблюдаются специфические дифракционные изменения. В отличие от сплавов Fe–Cr–Ni с ГЦК-структурой здесь не наблюдается четкого расщепления линий, рентгеновский пик только изменяет свою форму, она становится треугольной, в результате суперпозиции плавного максимума диффузного фона и селективной рентгеновской линии. Одновременно до очень больших значений увеличивается микротвердость (более 10 ГПа). Такие высокие значения микротвердости нельзя приписать упрочнению за счет какого-либо дислокационного механизма, и связаны они с изменением состояния электронной подсистемы.

Сплавы системы Ni–Cr имеют ГЦК-решетку на основе решетки никеля и представляют собой твердый раствор замещения хрома в никеле. Сплавы системы Ni–Cr являются основой многочисленных материалов, широко используемых в промышленности благодаря своим коррозионным и физико-механическим свойствам. В некотором концентрационном интервале они также весьма перспективны для работы

в радиационном поле. Известно, что дислокационная структура, дисперсные выделения частиц и предвыделения влияют на рекомбинацию и гибель на стоках точечных дефектов и изменяют темп накопления радиационных по-

вреждений. При этом улучшается пластичность и снижается степень низкотемпературного радиационного охрупчивания (НТРО).

На степень радиационного охрупчивания сплавов системы Ni–Cr–Mo влияют как накопление комплексов точечных дефектов, так и фазовая нестабильность этих сплавов. Учитывая склонность сплавов Ni–Cr к упорядочению и эффект возникновения упругих искажений в матрице вокруг зародыша, имеется влияние искажений на уменьшение радиационного повреждения сплавов системы Ni–Cr–Mo.

Сплавы Гейслера – это тройные интерметаллические соединения со стехиометрическим соотношением X_2YZ , где X и Y могут быть переходными элементами, а Z – это *sp*-элемент. Эти сплавы являются весьма перспективными для применения в современных микроэлектронических устройствах, так как обладают несколькими типами мартенситных фазовых переходов. Уникальность этих сплавов состоит также в том, что мартенситный переход может быть осуществлен не только при помощи температурного воздействия, но и в результате приложения внешнего магнитного поля.

В узкой области радиационных параметров наблюдаются существенные дифракционные изменения (раздвоение дифракционных линий), что является признаком формирования кластерного композита. Характерные изменения дифракционных линий представлены на рис. 1.

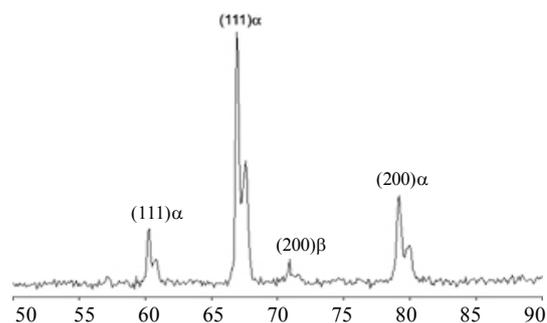
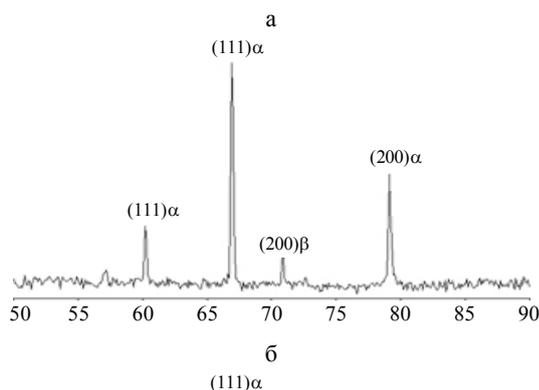


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Ni–39Cr: а – исходного; б – облученного

Как показывают эксперименты, наблюдаемые дифракционные эффекты сопровождаются сильным изменением свойств материала. В облученных сплавах наблюдается увеличение микротвердости в 2–3 раза в сравнении с исходными образцами, причем упрочнение коррелирует с дифракционными изменениями (рис. 2). При исследовании микроструктуры облученных образцов сплава обнаруживаются эффекты, характерные для радиационно-индуцированного неравновесного состояния (модулированные структуры, рис. 3). Характер наблюдаемых модулированных структур меняется в зависимости от кристаллографической ориентировки материала. Период модулированной структуры различен в разных зернах и находится в диапазоне 0,5–5 мкм.

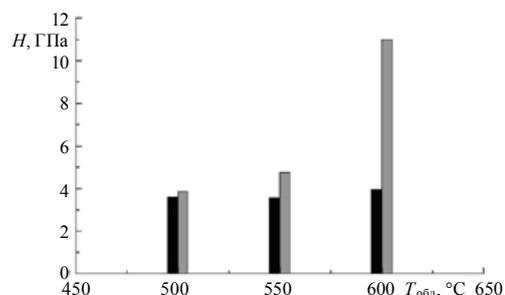


Рис. 2. Зависимость микротвердости образцов с содержанием хрома 39 % от температуры облучения: ■ – исходные; ▒ – облученные

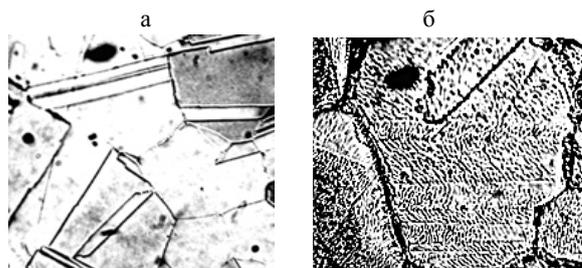


Рис. 3. Поверхность сплава Ni–39Cr: а – исходная;
б – после облучения, $\times 1000$

Радиационно-индуцированные изменения формы рентгеновских линий и упрочнение уменьшаются и исчезают в процессе пострadiационных отжига. Это характерно для всех сплавов системы Ni–Cr в концентрационном интервале 37 % Cr – 42 % Cr.

В облученных сплавах наблюдается эффект дальнего действия: измерения микротвердости поперечного сечения облученного образца выявили распространение радиационно-индуцированного упрочнения на глубину до 15 мкм от облученной поверхности, в то время как глубина проективного пробега при этих условиях облучения равна 13–14 нм.

Образование кластерного композита происходит в том случае, когда расстояние между вакансиями в обоих сплавах составляет 9–10 нм. При таком критическом расстоянии вступает в действие некоторый кооперативный механизм взаимодействия точечных дефектов, это является причиной образования нанокластерной структуры – кластерного композита. Определенное из условий облучения критическое расстояние между вакансиями соответствует масштабу наблюдаемой нанокластерной структуры.

При интенсивном ионном облучении в ускорителях или плазменных установках в металлических материалах образуется особое структурное состояние, существенно отличающееся по свойствам от исходного материала, и возникает оно в узкой области радиационных параметров. Характерной особенностью данного состояния является нанокластерная морфология. Его возникновению сопутствует существенное изменение картины рентгеновской дифракции, механических и электрофизических свойств материала.

В окрестности радиационных точечных дефектов происходит локальная перестройка кристаллической решетки с образованием кластера, состоящего из собственных атомов и имеющего другую кристаллическую симметрию.

Кластеры армируют матрицу, при этом возникает кластерный композит, что является причиной наблюдаемых изменений свойств материала. Такая модель радиационно-индуциро-

ванных структурных изменений получила подтверждение для различных металлических материалов. Образование кластерного композита является универсальным явлением для систем с различной симметрией кристаллической решетки – сплавов Ni–Cr, Fe–Cr–Ni, обладающих ГЦК-решеткой, ОЦК-сплава Fe–Cr и интерметаллидных фаз Гейслера со сложной элементарной ячейкой.

1. В сплавах Ni–Cr при облучении ионами Ag⁺ с энергией 40 кэВ возникает кластерный композит, идентифицируемый по расщеплению дифракционных рентгеновских максимумов на угол, соответствующий изменению периода решетки на 0,02 и приводящий к увеличению микротвердости до значений, превышающих 10 ГПа.

2. При облучении ионами аргона с энергией 40 кэВ сплавов Гейслера Cu₂MnAl и Ni₂MnGa образуется кластерный композит, идентифицируемый по рентгеновским дифракционным эффектам. Состояние радиационно-индуцируемого кластерного композита характеризуется увеличением намагниченности в несколько раз.

3. Радиационно-индуцированные кластерные состояния возникают при достижении значений стационарных концентраций радиационных дефектов для сплавов Fe–Cr–Ni и Fe–Cr, соответствующих расстоянию между дефектами 9–10 нм – характерному масштабу нанокластерной структуры.

ВЫВОДЫ

Наноразмерные структуры конструкционных материалов дают уникальные возможности для получения нового уровня свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности. Повышение пластичности керамики и интерметаллидов открывает большие перспективы для их использования в конструкциях.

Разработка методов получения объемных (массивных) нанокристаллических заготовок с равномерной структурой по сечению заготовки, без пор, микротрещин и других дефектов структуры – актуальная задача, решение которой позволит расширить применение наноматериалов конструкционного назначения.

ЛИТЕРАТУРА